PETROLEUM RESEARCH

پژوهش نفت

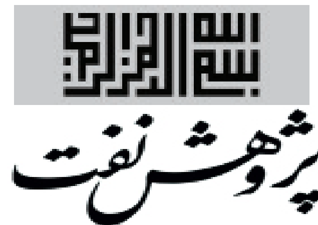
2023(August-September)

Volume 33 \ Serial Number 130 \ ISSN 2345-2900

دوماهنامه علمی-پژوهشی/سال سی و سوم/شماره مسلسل ۱۳۰

مرداد و شهریور ۱۴۰۲

دوماهنامه علمی-پژوهشی، سال سی و سوم، شماره مسلسل ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲





دوماهنامه علمی- پژوهشی

سال سی و سوم، شماره ۱۳۰

مرداد و شهریور ۱۴۰۲

صاحب امتیاز: پژوهشگاه صنعت نفت
مدیر مسئول: عظیم کلانتری اصل
سردبیر: محمدرضا احسانی
مدیر اجرایی: طیبه مرادیان
ویراستار: فرهاد رحمانی چیانه
صفحه‌آرایی: نفیسه دلدار و پری‌ناز نوری
چاپ، لیتوگرافی و صحافی: چاپ گنجینه مینیاتور

هیأت تحریریه:

داوران این شماره:

آدرس:

تهران، بلوار غربی مجموعه ورزشی آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، دفتر مجله پژوهش نفت
صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵
تلفن: ۴۸۲۵۲۱۲۹ و ۴۸۲۵۳۲۶۳ نمابر: ۴۴۷۳۹۷۱۲

وبگاه اینترنتی http://journals.ripi.ir

شماره پروانه انتشار: ۱۰۲/۷۹۹۲
ISSN ۲۳۴۵-۲۹۰۰

•مجله پژوهش نفت در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:
•پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC)، (www.isc.gov.ir)
•اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی (www.sid.ir)
•بانک اطلاعات نشریات کشور (www.magiran.com)
• DOAJ: (www.doaj.org/)
•Chemical Abstracts Service (CAS): (www.cas.org)
•Indexcopernicus: (www. indexcopernicus.com)
•WorldCat: (www.worldcat.org)
•Leibniz Information Centre for Science and Technology (TIB): (www.tib.eu)

پژوهش نفت
دوماهنامه علمی- پژوهشی
سال سی و سوم، شماره ۱۳۰
مرداد و شهریور ۱۴۰۲

فهرست عناوین

شناسایی شکستگی‌ها و گسل‌های میدان نفتی سلمان در خلیج‌فارس با استفاده از داده‌های لرزه‌ای توسط روش الگوریتم ردیابی مورچه‌ای

اسما نصرتی، فاطمه مصباحی*، علی کدخدائی و محمد حسن‌پور صدقی

گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۴

چکیده

امروزه تحقیقات متعددی به‌منظور شناسایی خودکار گسل‌ها و سیستم شکستگی‌ها براساس داده‌های لرزه‌ای صورت گرفته است. همدوسی لرزه‌ای از جمله نشان‌گرهای هندسی است که در آشکار ساختن ناپیوستگی‌های لرزه‌ای نظیر گسل‌ها، شکستگی‌ها، کانال‌های رودخانه‌ای کاربرد فراوانی دارد. یکی از ابزارهای مناسب برای شناسایی گسل‌ها و شکستگی‌ها استفاده از داده‌های لرزه‌ای می‌باشد که با استفاده از الگوریتم ردیابی مورچه‌ای انجام می‌شود. در این مقاله با بررسی الگوریتم ردیابی مورچه‌ای و به شناسایی گسل‌ها و ریزگسله‌های موجود در میدان نفتی سلمان پرداخته شده است. میدان سلمان حاوی پنج سنگ مخزن داریان، گدون، عرب، کنگان، دالان و فراقان است. الگوریتم ردیابی مورچه‌ای ابزاری کارآمد در شناسایی دقیق شکستگی‌های مخازن است. بدین منظور در این مطالعه به‌کمک الگوریتم ردیابی مورچه‌ای،گسل‌ها و شکستگی‌های عمقی موجود در میدان نفتی سلمان بررسی شده است. طبق نتایج به‌دست آمده، در منطقه سلمان تاقدیس گنبد نمکی مشاهده شد. در رأس تاقدیس گسل‌های نرمال بزرگی با روند شمال باختری- جنوب خاوری وجود دارند که باعث ایجاد ساختار گرابن در منطقه شده‌اند. گسل‌های فرعی هم راستای گسل‌های اصلی نرمال و شکستگی‌های مزدوج با شیب تند توسط الگوریتم ردیابی مورچه‌ای در منطقه شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: گسل، شکستگی، نشان‌گر، داده‌های لرزه‌ای، ردیابی مورچه‌ای

مقدمه

ایران به‌عنوان کشوری واقع در منطقه خاورمیانه دارای مواد هیدروکربنی بسیاری است، بنابراین تشخیص این مناطق حائز اهمیت می‌باشد [۱]. در این پژوهش با استفاده از مقاطع موجود و داده‌های لرزه‌ای سه بعدی، روند گسل‌ها و شکستگی‌ها در خلیج‌فارس میدان سلمان تشخیص داده شد و تفسیر گردید. شناسایی گسل‌ها از مراحل مهم تفسیر لرزه‌نگاری می‌باشد که در ساخت مدل ساختمانی لرزه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی mesbahif@tabrizu.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4864.3176)

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۱۷-۳

خلیج‌فارس از برخورد ساختارهای کرانه عربی و رشته کوه زاگرس تشکیل می‌شود جزیره لاوان هم در فاصله ۱۸ km از سواحل جمهوری اسلامی ایران در خلیج‌فارس واقع گردیده است. میدان سلمان از میدان‌های نفتی ایران که در استان هرمزگان در ۱۴۴ km جنوب جزیره لاوان قرار گرفته است و با میدان ابوالبوخوش امارات متحده عربی دارای ذخایر مشترک می‌باشد. میدان نفتی سلمان از یک تاقدیس نامتقارن به ابعاد تقریبی ۱۱ km در ۱۴ km تشکیل شده‌است [۳ و ۴]. به‌جهت شناسایی گسل‌ها و شکستگی‌های موجود، اطلاعات زمین‌شناسی و داده‌های لرزه‌ای سه بعدی منطقه مورد تحقیق فراهم گردید، در این پروژه با استفاده از داده‌های لرزه‌ای دوبعدی و سه بعدی در ابتدا نشان‌گرهای همدوسی بر مبنای هموارسازی، انحنا و واریانس روی داده‌های لرزه‌ای اعمال شد تا عملکرد آن‌ها در آشکارسازی گسل بررسی شود. سپس برروی مقاطع لرزه‌ای حاصل از واریانس عملکرد ردیابی مورچه‌ای، جهت شناسایی گسل اعمال شد [۵ و ۶]. با تشخیص ساختارها می‌توان به مواد هیدروکربنی موجود در آن منطقه پی برد. همچنین با بررسی تراوایی شکستگی‌ها امکان مدل‌سازی پویا و نیز توسعه بهینه منابع هیدروکربنی فراهم می‌شود. ویژگی‌های لرزه‌ای برای توصیف گسل‌ها و شکستگی‌ها در حجم داده‌های لرزه‌ای سه بعدی بسیار مفید هستند و انسجام تغییرات جانبی در شکل موج را اندازه‌گیری می‌کند. در این پژوهش از نرم‌افزار پترل[1] ویرایش ۲۰۰۸ محصول شرکت شلومبرژه جهت استخراج نشان‌گرهای مناسب شناسایی گسل‌ها شکستگی‌ها و تفسیر داده‌های لرزه‌ای استفاده شده است. از آن‌جایی‌که سطوح گسل می‌تواند به‌طور مستقیم با تجمع مواد هیدروکربنی و نیز مسیر جریان آن مرتبط باشد، به نقشه درآوردن شبکه گسل‌ها و شکستگی‌ها در توصیف مخزن و استخراج هیدروکربن اهمیت به‌سزایی دارد [۷]. استفاده از الگوریتم ردیابی مورچه‌ای برای ردیابی سطوح گسل می‌تواند روشی خودکار باشد و این الگوریتم می‌تواند به‌طور مؤثر میزان رخدادهای نامرتبط با گسلش را کاهش داده و پیوستگی گسل‌ها را بهبود بخشد. در تحقیقات محققان از طریق ردیابی مورچه‌ای، پژوهش‌های متفاوتی انجام پذیرفته است که می‌توان به تحقیق لطفی وکشاورز فرج خواه اشاره نمود که حساسیت پارامترهای الگوریتم ردیابی مورچه وعوامل مؤثر بر عملکرد آن در شناسایی گسل‌ها و شکستگی‌ها را بررسی کردند که در این پژوهش با بررسی تراوایی شکستگی‌ها امکان مدل‌سازی پویا و نیز توسعه بهینه منابع هیدروکربوری فراهم می‌شود [۸]. همچنین، مهدوی بصیر و همکارانش در پژوهش خود با استفاده از ردیابی چند صفت مورچه و شبکه عصبی در میادین نفتی ایران برای تشخیص گسل استفاده کردند. طبق مطالعات آن‌ها ردیابی مورچه‌ای به‌عنوان یک الگوریتم بوده که قطاری از ویژگی‌های مستمر به منظور بهبود تجسم گسل مورد استفاده قرار گرفت [۹]. زهرا تاجمیر ریاحی و همکاران به بررسی تشخیص شکستگی با استفاده از ردیابی مورچه‌ای چند ویژگی لرزه‌ای در میدان نفتی رگ سفید، جنوب غرب ایران پرداخته‌اند. در این مطالعه، شکستگی‌های بزرگ و کوچک در افق آسماری میدان نفتی رگ سفید با استفاده از ویژگی‌های لرزه‌ای و تحلیل داده‌های چاه مشخص شده‌اند [۱۰]. در تحقیق حاضر با استفاده از الگوریتم مورچه‌ای و نشان‌گرهای لرزه‌ای، گسل‌ها و شکستگی‌های منطقه میدان سلمان واقع در خلیج‌فارس مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است.

زمین‌شناسی منطقه

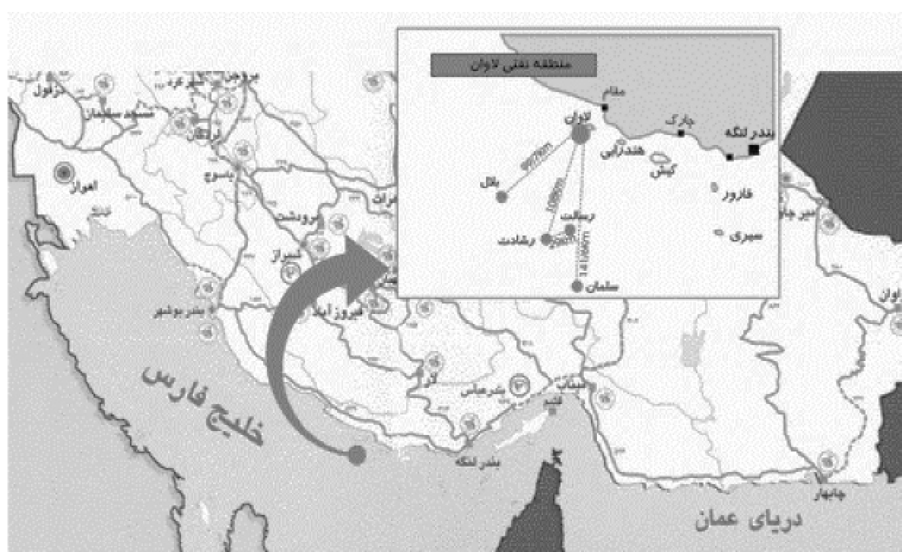
از نگاه زمین‌شناسی خلیج‌فارس در قسمت زاگرس قرار دارد و فرونشست زمین ساختی کم ژرفایی است که در زمان ترشیری پسین در حاشیه جنوبی کوه‌های زاگرس تشکیل شده است و شدیدترین چین خوردگی‌ها در زمان پیلوپیلستوسن، کرانه‌های

1. Petrel

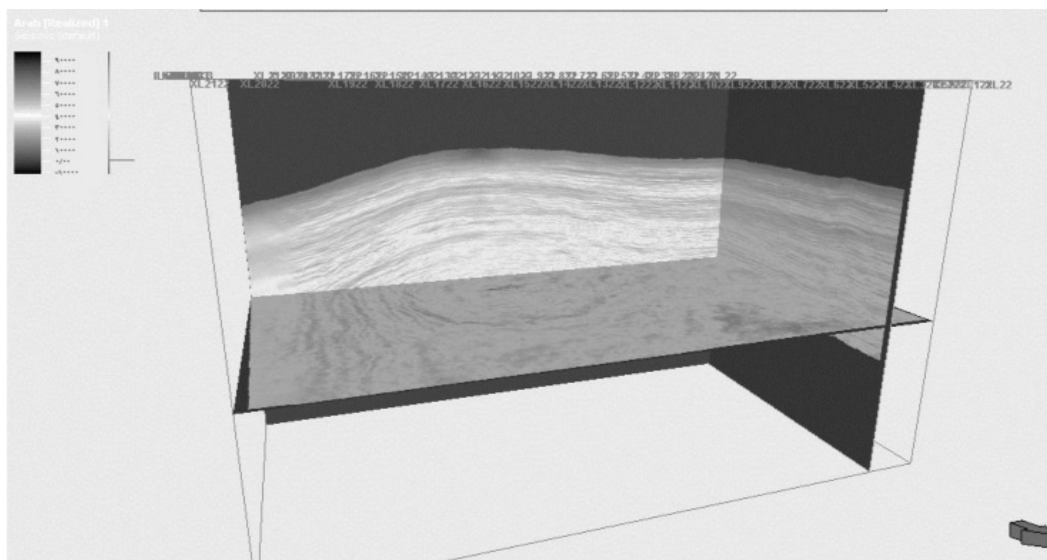
شـمالی خلیج‌فـارس (زاگـرس) را چیـن داده اسـت. میـدان سـلمان از نظـر زمین‌شناسـی بـه سـه لایـه تولیـد نفـت تحتانـی و فوقانـی مربـوط بـه دوره ژوراسـیک و از یـک لایـه بوئیـب مربـوط بـه دوره کرتاسـه تشـکیل شـده اسـت [۱۱]. میـدان سـلمان منطقـه‌ای اسـت کـه در داخـل آب قـرار دارد (شـکل ۱). در ایـن محـدوده مطالعاتـی از میـدان سـلمان سـازندهای داریـان، بوئیـب، هیـث، سـازند عـرب پایینـی و سـازند دشـتک وجـود دارد کـه اولیـن سـازند داریـان اسـت و سـازند دشـتک منطبق بـا پایـان برداشـت لـرزه‌ای می‌باشـد و در واقـع آخریـن سـازند در منطقـه اسـت. همچنیـن در ایـن منطقـه حدود ۵ چـاه اکتشـافی حفـر شـده اسـت کـه ایـن چاه‌هـا تـا سـازند عـرب پایینـی و هیـث امتـداد دارنـد و انحـراف ایـن پنـج چـاه در سـازند عـرب پایینـی می‌باشـد [۱۱].

مواد و روش‌ها

در منطقـه مـورد مطالعـه در میـدان سـلمان پنـج چـاه اکتشـافی وجـود دارد کـه اطلاعـات لـرزه‌ای ایـن پژوهـش از چـاه شـماره دو دریافـت شـده اسـت. در ایـن مطالعـه پـس از دریافـت اطلاعـات منطقـه بـا اعمـال نشان‌گرهای لـرزه‌ای در نرم‌افـزار پتـرل گسـل‌ها و شکسـتگی‌های منطقـه شناسـایی و تفسـیر شـدند. داده‌های سـه بعـدی مـورد اسـتفاده در ایـن پـروژه آمـاده بـوده و توسـط یـک شـرکت خارجـی برداشـت شـده‌اند. نوفه‌هـای موجـود در داده‌هـا حـذف شـده‌اند و نسـبت نشـانک بـه نوفـه بـا اسـتفاده از فیلترهـای High , Low Cut = High Past , Cut و Cut=Low Past و همچنیـن فیلتـر F-K بهبـود یافته‌انـد. از آن‌جایی‌کـه منطقـه مـورد مطالعـه در داخـل آب اسـت ایـن شـرکت بـه منظـور افزایـش سـرعت و بازدهـی در برداشـت‌های لـرزه‌ای به‌خصـوص در مناطـق کـم عمـق و در نتیجـه کاهـش هزینه‌هـا، از روش Land Stream-er بـرای برداشـت داده‌هـا اسـتفاده کـرده اسـت. چـون در ایـن روش، عملیـات در زمـان کوتاهـی انجـام گرفتـه، سـرعت بـالا بـوده و خسـارتی بـه محیـط زیسـت وارد نمی‌شـود و اطلاعـات بـا کیفیـت بیشـتری برداشـت شـده اسـت [۵ و ۱۳]. داده‌هـای تهیـه شـده از منطقـه سـلمان خلیج‌فـارس به‌صـورت برداشـت دریایـی توسـط هیدروفون‌هـا جمـع‌آوری شـده‌اند. نرم‌افـزار اسـتفاده شـده در ایـن پـروژه نرم‌افـزار پتـرل اسـت کـه فرمـت داده‌هـای تهیـه شـده به‌صـورت SGY می‌باشـد. ایـن داده‌هـا بارگـذاری شـده و سـپس بـرای بهبـود کیفیـت بررسـی شـده‌اند و در شـکل ۲ موقعیـت مکعـب لـرزه‌ای بـدون اعمـال نشـان‌گر، در مقاطـع زمانـی، به‌صـورت سـه بعـدی Inline، Xline و Zline مشـاهده می‌شـود. داده‌هـا از یـک سـری از خطـوط افقـی و عمـودی تشـکیل شـده اسـت کـه بـرای تصویرسـازی بهتـر چـاه و منطقـه اسـتفاده می‌شـود.



شکل ۱ موقعیت جغرافیایی جزیره لاوان و میدان سلمان [۱۴]



شکل ۲ مقاطع سه بعدی زمانی در مقطع Inline، Xline و Zline

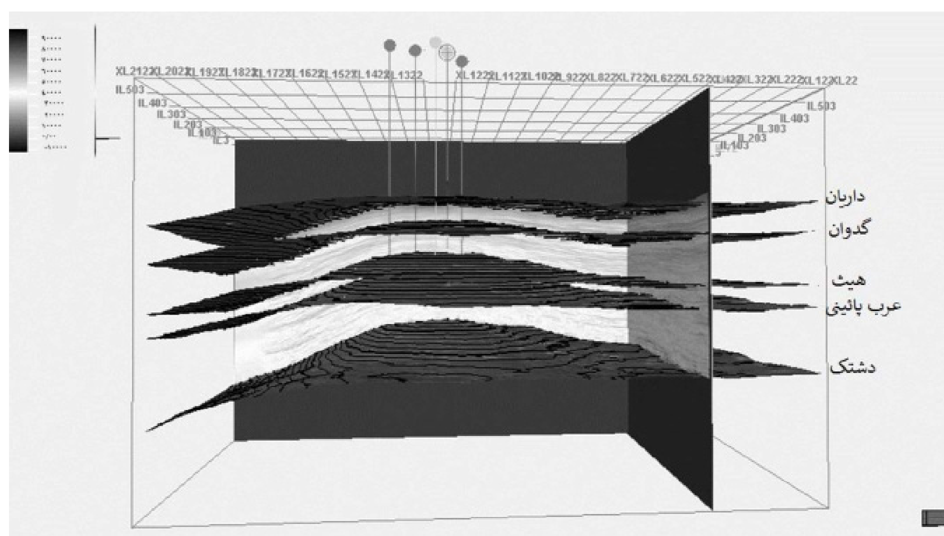
در این پژوهش روش‌های متعددی برای تشخیص گسل‌ها و شکستگی‌ها توسط نرم‌افزار پترل استفاده شد که نشان‌گرها بررسی شدند تا در نهایت بهترین نشان‌گر موجود معرفی شود؛ نشان‌گرهای لرزه‌ای مورد بحث در این پژوهش نشان‌گر لرزه‌ای هموارسازی، تشخیص لبه، شیب، انحنا، واریانس و الگوریتم ردیابی مورچه‌ای می‌باشد و عملکرد آن‌ها در تشخیص گسل‌ها و شکستگی‌ها بررسی شدند که چندین ویژگی شفافیت گسل‌ها را در داده‌های لرزه‌ای افزایش می‌دهند که عبارت‌اند از ویژگی‌های واریانس، ویژگی‌های مورچه، ویژگی‌های انحنا و غیره که در میان آن‌ها، ویژگی‌های مورچه نتایج بهتری در شفافیت گسل‌ها و شکستگی‌ها نشان می‌دهد [۱۵]. ابتدا داده‌های لرزه‌ای در نرم‌افزار پترل بارگذاری شد. سپس با اعمال سازندها (جهرم، سروک، داریان، هیث، دشتک، کنگان، دالان، فراقان) و چاه‌های موجود در میدان سلمان ویژگی‌های مورد نظر در مقاطع عرضی و زمانی بررسی شدند و سپس با انتخاب و اعمال نشان‌گرهای مناسب برروی داده‌های بارگذاری شده گسل‌ها و شکستگی‌های موجود در منطقه شناسایی و تفسیر شدند و در آخر با مقایسه مقاطع و ویژگی‌های مورد نظر توسط نشان‌گرهای مختلف کارآمدترین نشان‌گر برای تشخیص گسل‌ها و شکستگی‌ها معرفی می شوند [۱۶].

سازندها و چاه‌های منطقه

سازندهای موجود در محدوده مطالعاتی از این پژوهش در میدان سلمان شامل سازند جهرم، سروک، داریان، هیث، دشتک، کنگان، دالان، فراقان می‌باشند. سازندهایی که در منطقه مطالعاتی این بخش از پژوهش دیده شدند به ترتیب از بالا به پایین شامل سازند داریان، سازند گدوان، سازند هیث، سازند عرب پایینی و سازند دشتک بود (بقیه سازندها در این بخش از مطالعه مشاهده نگردید) (شکل ۳). همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود سازند دشتک همزمان با اتمام برداشت لرزه‌ای می‌باشد در واقع برداشت لرزه‌ای از داده‌ها، تا سازند دشتک صورت گرفته است و حفر چاه‌ها تا سازند عرب بوده و انحراف این چاه‌های اکتشافی مابین سازند هیث و سازند عرب می‌باشد.

بررسی مقاطع لرزه‌ای

مقطع Inline در جهت شرقی غربی می‌باشد. محور Inline 52 که مقطع اولیه این محور است که به‌علت خمیدگی حاصله در داده‌های لرزه‌ای وجود تاقدیس کاملاً مشاهده شد.

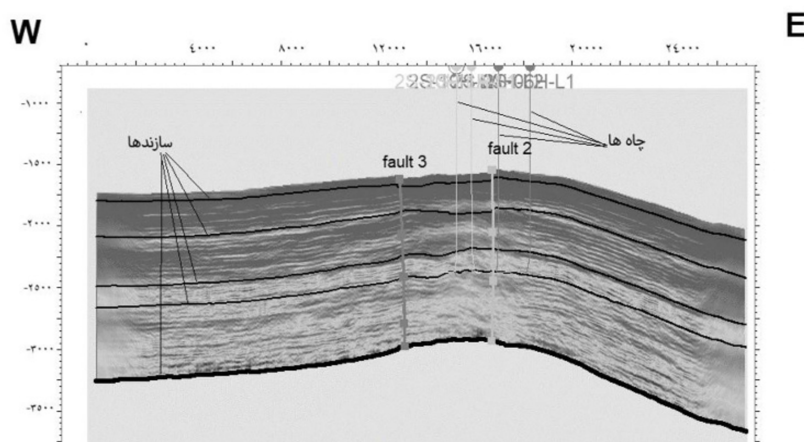


شکل ۳ سازندها و چاه‌های موجود در منطقه مورد مطالعه

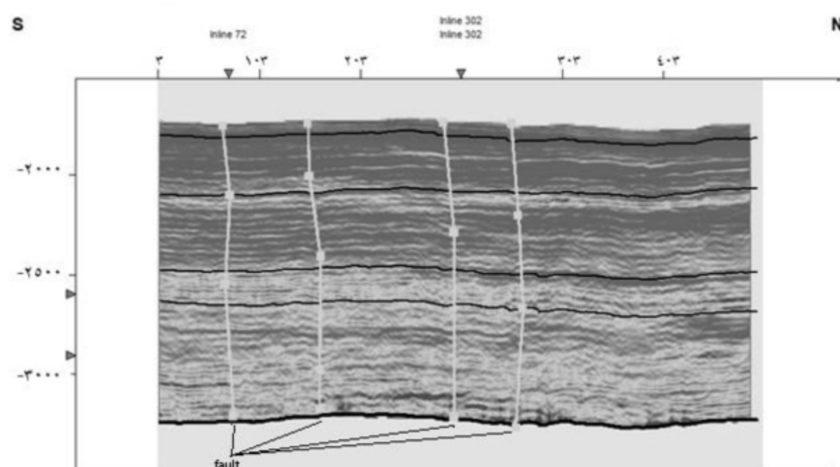
با ادامه روند در محور Inline182 دو گسل در بخش بالایی تاقدیس مشاهده شد. این دو گسل از نوع گسل نرمال هستند که به موازات همدیگر کشیده شده‌اند و به‌علت فرورفتگی ساختار گرابن را به وجود آورده‌اند. این دو گسل توسط ابزار در پترل کشیده شده و در شکل ۴ مشاهده می‌شود. مقطع Xline در جهت NS، شمالی جنوبی قرار دارد. این مقطع از محور Xline 233 شروع می‌شود. در محور Xline403 جابه‌جایی لایه‌هایی که در شکل ۵ دیده می‌شود نشان از وجود گسل می‌باشد که این گسل‌ها به‌علت ساختارشان گسل نرمال می‌باشند (شکل ۵). در Xline443 جابه‌جایی لایه‌ها با وضوح بیشتری دیده می‌شود و به‌علت تداوم گسل شماره ۴ و گسل ۳ که هردو گسل، گسل نرمال می‌باشند، وجود گرابن در این محور از مقطع را تثبیت می‌کنند [۱۷] (شکل۶). در محور Xline703 سه گسل نرمال به‌صورت کاملاً واضحی نمایش داده شد که در نرم‌افزار پترل با استفاده از ابزار رسم گسل، گسل‌های دیده شده در شکل رسم شدند (شکل۷). در محور Xline713 ما بین دو گسل ۱۱ و گسل ۹ یک جابه‌جایی در روند لایه‌ها مشاهده شد که گسل اصلی دومین گرابن را ایجاد می‌کند (شکل۸). محور Xline833 پر تنش ترین محور Xline می‌باشد که جابه‌جایی لایه‌ها به‌صورت واضح دیده می‌شود شکل ۹ که این پنج گسل تا محور Xline913 ادامه دارند [۱۸]. مقطع Zline برش افقی از داده‌های Inline و Xline می‌باشد و توسط این مقطع می‌توان وجود تاقدیس در منطقه مطالعاتی را تأیید کرد (شکل۱۰).

اعمال الگوریتم ردیابی مورچه‌ای

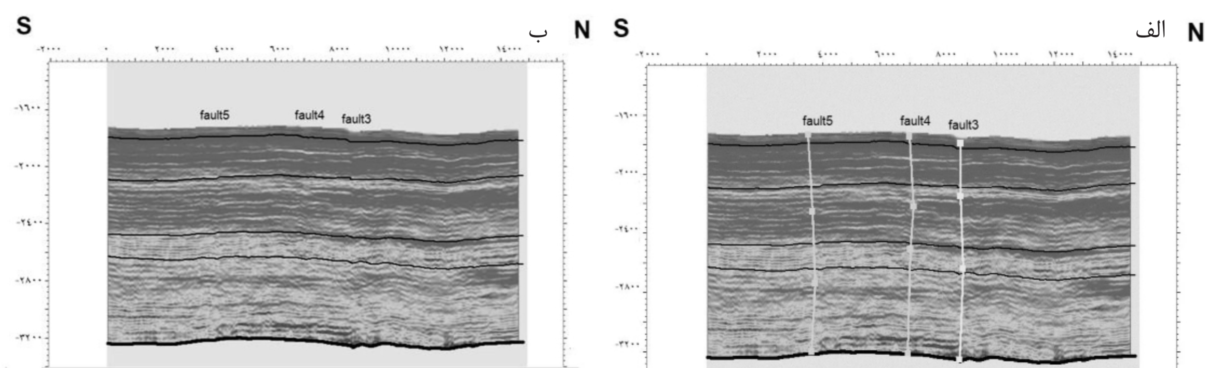
این الگوریتم، دنباله‌ای از الگوریتم مورچه ارائه شده توسط دوریگو است که با پیروی از اصل هوش گروهی، راه حل بهینه را برای حل مسائل ترکیبی انتخاب می‌کند. براساس این الگوریتم، تعدادی زیادی از مورچه‌های الکترونیکی به‌طور تصادفی در حجم لرزه‌ای توزیع می‌گردند؛ به‌طوری‌که به هریک از آن‌ها اجازه داده می‌شود در امتداد سطوحی که به‌نظر می‌رسد گسل باشند، با آزاد کردن فرومون الکترونیکی حرکت کنند [۱۹]. این الگوریتم می‌تواند به‌طور مؤثر میزان رخدادهای نامرتبط با گسلش را کاهش داده و پیوستگی گسل‌ها را بهبود بخشد. الگوریتم ردیابی مورچه نیز ابزاری کارآمد در شناسایی دقیق شکستگی‌های مخزن است که تمامی ناپیوستگی‌های مکانی موجود در نشانگر لرزه‌ای را جهت استخراج سطوح محتمل به گسل تحلیل می‌کند.



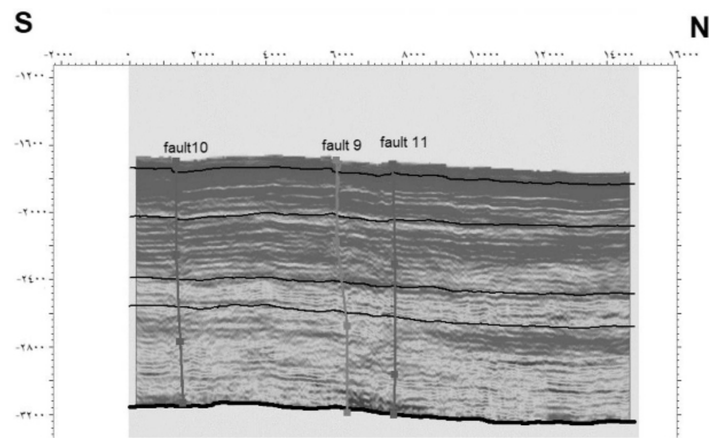
شکل ۴ مقطع Inline 182 که دو گسل نرمال گرابن و چهار چاه در این مقطع Inline نمایش می‌دهد



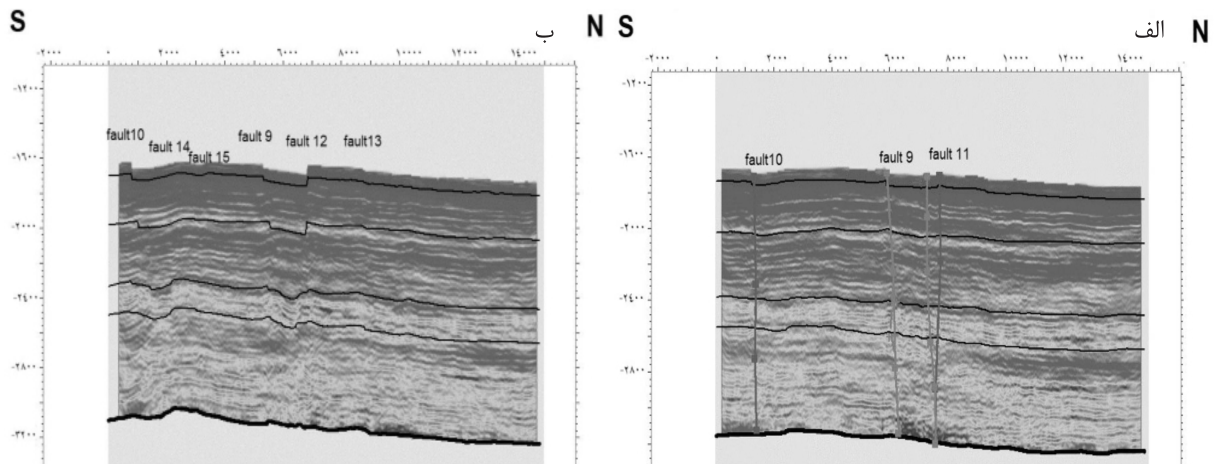
شکل ۵ هر خطوط عمودی رسم شده یک گسل نرمال را در ساختار Xline نمایش می‌دهد



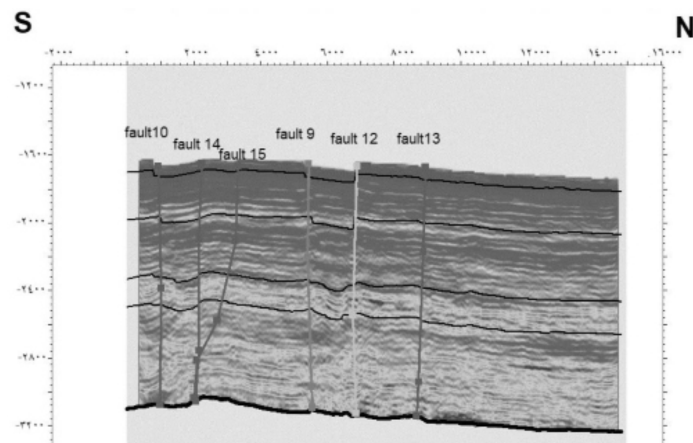
شکل ۶ تصویر الف) جابه‌جایی لایه‌ها و تصویر ب) مقطع Xline443 با دو گسل شماره ۴ و ۳ که وجود فرورفتگی در مقطع را نشان می‌دهد



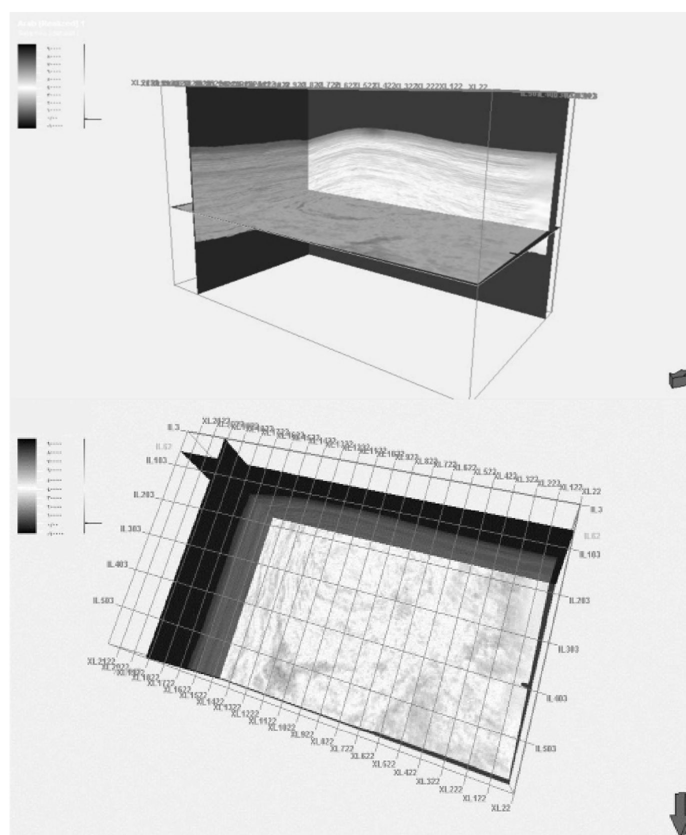
شکل ۷ سه گسل نرمال در مقطع Xline703



شکل ۸ یک گسل نرمال، مابین گسل‌های ۱۱ و ۹ که دومین گرابن را در منطق مورد مطالعه نشان می‌دهد



شکل ۹ مقطع Xline843 دو گسل نرمال دیگری دیده می‌شود در این مقطع زمانی پنج گسل در مقطع دیده می‌شود



شکل ۱۰ نمای کلی از مقطع Zline (تصویر بالایی) و وجود تاقدیس در منطقه (شکل پایینی)

الگوریتم ردیابی مورچه‌ای یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تشخیص گسل‌ها و شکستگی‌های موجود در میدان سلمان می‌باشد [۲۰]. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود در نرم‌افزار پترل در بخش سایزمیک با اعمال این نشان‌گر به‌دلیل نوفه‌های موجود خطوط نامنظمی در مقاطع دیده می شود که نمی‌توان وجود گسل‌ها و شکستگی‌ها را به‌طور قطعی در آن تشخیص داد. بنابراین در این پژوهش برای عملکرد بهتر ردیابی مورچه‌ای سه روش ترکیبی متفاوتی با نشان‌گرهای دیگر استفاده شده است [۲۱].

• اعمال الگوریتم ردیابی مورچه‌ای بدون ترکیب با سایر نشان‌گرها
• ترکیب نشان‌گر واریانس با الگوریتم ردیابی مورچه‌ای
• ترکیب نشان‌گر هموارسازی و واریانس با الگوریتم ردیابی مورچه‌ای

- اعمال الگوریتم ردیابی مورچه‌ای بدون ترکیب با سایر نشان‌گرها

در نرم‌افزار پترل بخش سایزمیک برای عملکرد ردیابی مورچه ای ابتدا در این ترکیب نشان‌گر واریانس اعمال شده و سپس عملکرد ردیابی مورچه‌ای اعمال می‌شود همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود در محور Inline خط‌هایی در سمت راست داده دیده می‌شود، به‌صورت عمودی وجود دارد که جهت آن‌ها شمال باختری و جنوب خاوری می‌باشد و یک سری خطوطی به‌صورت شمال خاوری جنوب باختری مشاهده می‌شود. این خطوط به‌علت تکرار موجود به‌عنوان ریزگسل‌ها و شکستگی‌ها شناخته شدند. یکسری خطوط به‌عنوان شکستگی به صورت افقی وجود دارد که در محور دیده می‌شود. خطوط شمال باختری جنوب خاوری در Inline در سمت راست محور و با شدت فراوانی دیده می‌شود که نشان از وجود گسل‌هایی با ساختارهای ریز می‌باشند و وجود شکستگی‌های تند مزدوج، در منطقه میدان سلمان را تثبیت می‌کند (شکل ۱۱).



شکل ۱۱ مقطع Inline با اعمال الگوریتم مورچه‌ای شکستگی‌های مزدوج با شیب تند

- ترکیب نشان‌گر واریانس با الگوریتم ردیابی مورچه‌ای

در این بخش به‌دلیل عملکرد بهتر الگوریتم ردیابی مورچه‌ای در مقاطع، نشان‌گرهای لرزه‌ای با هم اعمال شد بدین‌گونه که ابتدا نشان‌گر واریانس اعمال گردید. سپس الگوریتم ردیابی مورچه‌ای برروی همان داده اعمال شد. در این داده‌ها نشان‌گر واریانس فقط وجود لبه‌ها را ثابت می‌کند و نمی‌توان وجود گسل و یا پدیده‌های دیگر زمین‌شناسی را در آن تشخیص داد اما از آن برای اجرای عملکرد بهتر الگوریتم ردیابی مورچه‌ای استفاده شد [۲۲]. در محور Xline1493 مشاهده شد که خطوط اضافی و اکثراً افقی از مقطع حذف شده‌اند و تنها گسل‌ها و شکستگی‌ها دیده می‌شود که گسل نرمال هم به‌صورت خط پررنگ در مقطع دیده می‌شود. این خط نشان‌گر گسل نرمال شماره ۱۸ است که طبق بررسی‌های انجام شده این گسل ۱۸ که به‌کمک الگوریتم ردیابی مورچه‌ای یافت شده است کاملاً منطبق با گسل ۱۸ همان محور می‌باشد که در مقطع Xline بررسی شد (شکل۱۲).

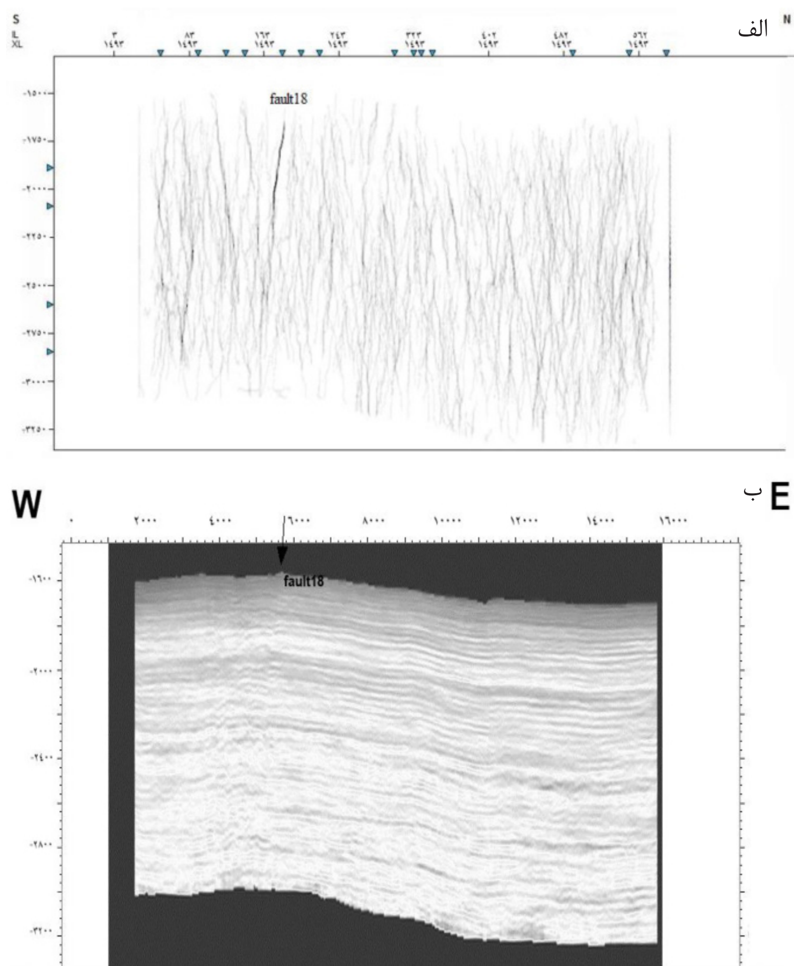
- ترکیب نشان‌گر هموارسازی و واریانس با الگوریتم ردیابی مورچه‌ای

روش سومی که برای شناسایی گسل‌ها و شکستگی‌ها با وضوح بالا، برای حذف نوفه‌های اضافی و همچنین برای عملکرد بهتر الگوریتم ردیابی مورچه‌ای اعمال شد بدین صورت است که در این ترکیب ابتدا نشان‌گر Smooth را اعمال کرده و پس از آن نشان‌گر واریانس و در آخر الگوریتم ردیابی مورچه‌ای اعمال شد (شکل۱۳). با اعمال نشان‌گر Smooth داده‌های لرزه‌ای شفاف می‌شود و تشخیص گسل و شکستگی‌ها را آسان می‌کند. درواقع هدف اصلی این نشان‌گر حذف نوفه‌های تصادفی اصلی در داده‌های لرزه‌ای است که می‌تواند تداوم رویدادهای لرزه‌ای را افزایش دهد، درحالی‌که بخش‌های دیگرگسل‌های مرزی به‌خوبی حفظ می‌شوند.

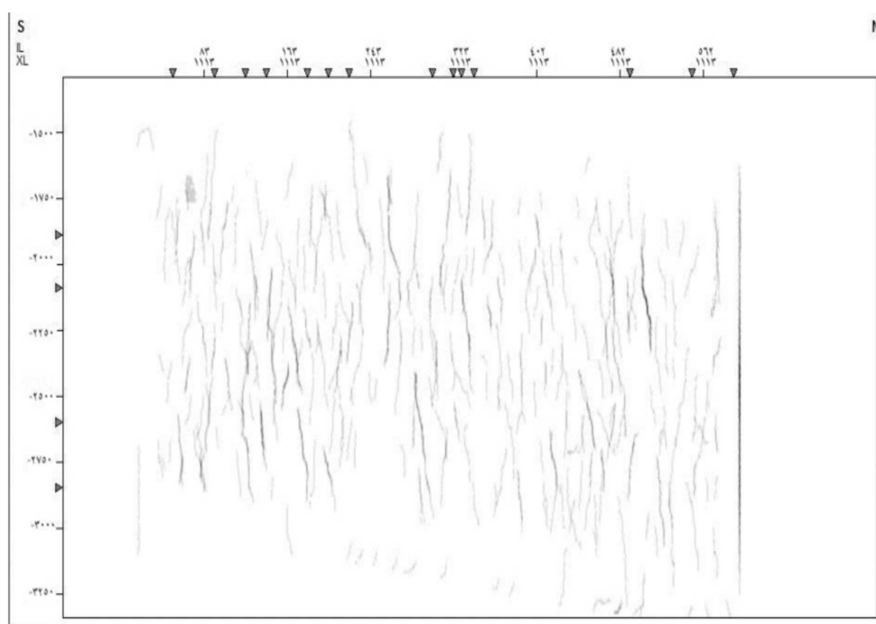
در محور Xline733 دو گسل نرمال گرابن توسط این نشان‌گر قابل تشخیص است که در شکل ۱۴ گسل‌های رسم شده، با گسل‌های مشخص شده A و B روی هم می‌افتند و ساختار گرابن را تأیید می‌کند. در جدول ۱ گسل‌های شناسایی شده به‌همراه مقاطع لرزه‌ای و محورهای مورد بحث مرتبط با آنها آورده شدند.

بحث

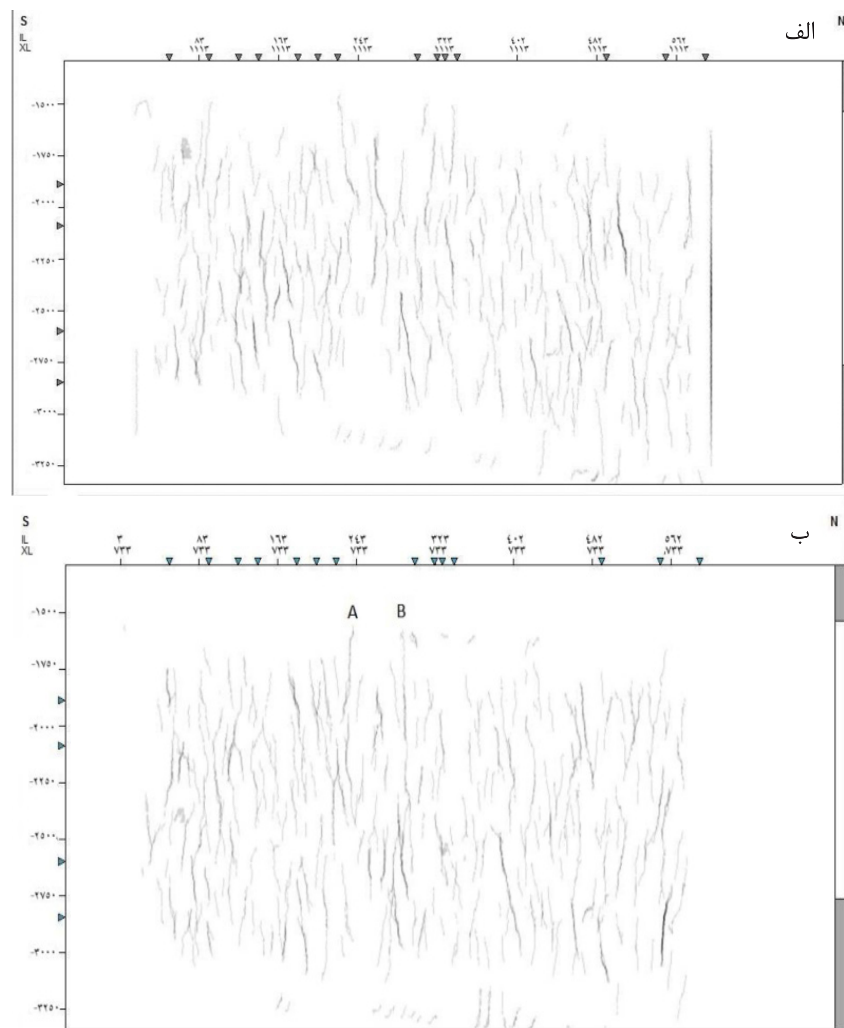
همان‌طور که بررسی و تحلیل شد در منطقه مطالعاتی ریزگسله‌ها و گسل‌های نرمالی وجود دارد.



شــکل۱۲ گســل نرمــال موجــود در محــور Xline1493. شــکل الــف گســل موجــود توســط الگوریتــم ردیابــی مورچــه ای یافــت شــده اســت کــه منطبــق بــا گســل ۱۸ در محــور ۱۴۹۳ از مقطــع Xline اســت



شکل ۱۳ مقطع Xline که بدون نوفه‌های اضافی که ساختارها را نشان می‌دهد



شکل ۱۴ محور Xline733 الف) مقطع لرزه‌ای با الگوریتم ردیابی مورچه‌ای و ب) انطباق گسل‌های رسم شده با گسل‌های A و B شکل الف) که وجود ساختار گرابن را تأیید می‌کند

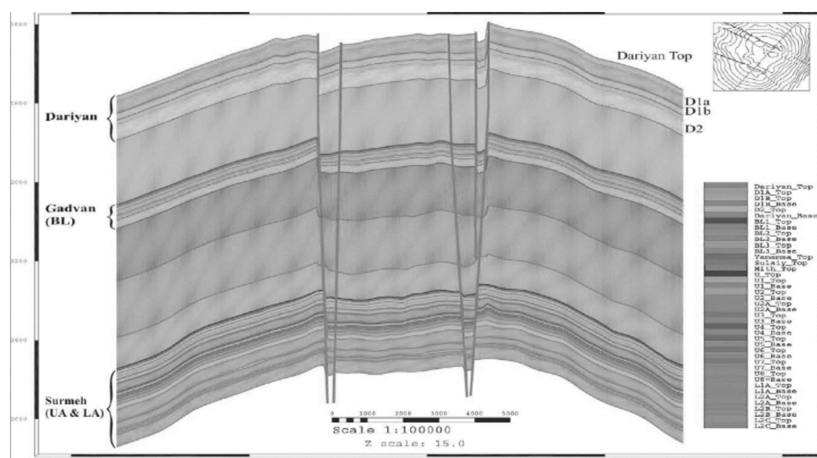
جدول ۱ مقاطع لرزه‌ای گسل‌های شناسایی شده

مقطع لرزه‌ای	گسل
Inline 182	F3-F2
Xline 443	F5-F4-F3
Xline 703	F11-F10-F9
Xline 713	F11-F10-F9
Xline 913	F11-F10-F9
Xline 843	F15-F14-F13-F12-F10-F9
Xline 1493	F18

در محـور Inline172 سـه گسـل نرمـال دیـده شـد کـه دو گسـل شـماره ۲ و گسـل شـماره ۳ باعـث ایجـاد سـاختار گرابـن در محـدوده مطالعاتـی شـده‌اند. در بررسـی محـور Xline843 چندیـن گسـل دیـده شـد کـه ایـن گسـل‌ها نیـز از نـوع نرمـال می‌باشـند. طبـق بررسـی‌های انجـام شـده در منطقـه سـاختار تاقدیـس نیـز دیـده شـد (ایـن داده‌هـا بـرای اولیـن بـار در تحقیـق حاضـر مشـاهده شـده‌اند) کـه در بـالای تاقدیـس دو گسـل نرمـال بزرگـی وجـود دارنـد کـه باعـث ایجـاد گرابـن شـده اسـت و ایـن سـاختار گرابـن در هـر دو محـور Xline و Inline دیـده می‌شـود. گسـل‌های فرعـی هـم در امتـداد گسـل‌های اصلـی نرمـال کشـیده شـده‌اند. شـکل ۱۵ نمـای شـکلی از مقطـع Xline میـدان سـلمان می‌باشـد کـه جابه‌جایی‌هـای گسـل نرمـال را بـه تصویـر کشـیده اسـت کـه باعـث پدیـد آمـدن گرابـن در قلـه تاقدیـس میـدان سـلمان شـده اسـت [۲۳]. در بررسـی نشـان‌گرها بـرای تشـخیص گسـل‌ها و شکسـتگی‌ها مشـخص شـد کـه طبـق مطالعـات حسـین زاده و کدخدایـی الگوریتـم ردیابـی مورچـه‌ای در شناسـایی دقیـق شکسـتگی‌های مخـازن ابـزاری کارآمـد اسـت [۲۴] کـه در میـدان سـلمان هـم بـا اعمـال الگوریتـم ردیابـی مورچـه‌ای شکسـتگی‌های مـزدوج بـا شـیب تنـد به‌وضـوح دیـده شـدند. در واقـع ابتـدا تاقدیـس تشـکیل شـده اسـت کـه علـت سـاختار گنبـدی ایـن میـدان (شـیب چهـار طرفـه) نفـوذ دیاپیرهـای نمـک به‌سـمت بـالا بـوده اسـت (تنـش عمـودی به‌سـمت بـالا) و سـپس به‌مـرور زمـان در رژیـم تکتونیکـی، میـدان سـلمان به‌صـورت کششـی در آمـده اسـت کـه منجـر بـه تشـکیل دو سـری گسـل نرمـال در رأس تاقدیـس و یـک سـاختار گرابـن مشـخص شـده اسـت. طبـق مطالعـات لطفـی و کشـاورزفرج خـواه به‌دلیـل حساسـیت سـنجی پارامترهـای الگوریتـم ردیابـی مورچـه‌ای به‌تنهایـی قـادر بـه تشـخیص واضـح گسـل‌ها نمی‌باشـد. بنابرایـن در ایـن پژوهـش وقتـی از ترکیـب دو نشـان‌گر واریانـس و هموارسـازی اسـتفاده شـد تشـخیص سـاختارهای گسـلی سـاده‌تر شـده و به‌وضـوح در منطقـه سـاختارهای خـط واری مشـاهده شـد کـه بـه معنـای گسـل نرمـال بودنـد [۲۰].

نتیجه‌گیری

از آن‌جایی‌که تجمـع مـواد هیدروکربنـی ماننـد نفـت و گاز در چین‌هـا و گسـل‌ها می‌توانـد حضـور بیشـتری داشـته باشـد، داده‌هـای لـرزه‌ای به‌دلیـل عمـق نفـوذ قابـل توجـه، در تشـخیص نفـت و گاز، از اهمیـت ویـژه‌ای برخـوردار هسـتند. تفسـیر گسـل به‌صـورت دسـتی یـک کار وقت‌گیـر می‌باشـد. یکـی از راه‌هـای شناسـایی گسـل‌ها، به‌کارگیـری روش داده‌هـای لـرزه‌ای هماننـد اسـتفاده از نشـان‌گرها در عصـر حاضـر می‌باشـد. در ایـن تحقیـق از ترکیـب نشـان‌گرهای لـرزه‌ای در راسـتای شناسـایی گسـل‌ها و شکسـتگی‌ها اسـتفاده شـد و همچنیـن تـلاش شـد گسـل‌ها و شکسـتگی‌ها از لحـاظ



شکل ۱۵ نمای تصویری از گسل‌های نرمال و گرابن موجود در منطقه میدان سلمان

موقعیت و هندسه توسط برخی نشان‌گرهای لرزه‌ای مهم مانند نشان‌گر لرزه‌ای هموارسازی، شیب، واریانس و الگوریتم ردیابی مورچه‌ای شناسایی شود. در نتیجه با استفاده از نرم‌افزار پترل و نشان‌گرهای استخراج شده از داده‌های لرزه‌ای، وجود گرابن در منطقه و همچنین گسل‌ها و شکستگی‌هایی را در مقاطع مختلف از داده‌های لرزه‌ای تفسیر شد. باید در نظر داشت هدف پژوهش مذکور، شناسایی ویژگی‌های مورد هدف در مقاطع زمانی و افقی می‌باشد. طبق تفاسیر به‌دست آمده وجود دو گسل نرمال تفسیر شد که باعث پدید آمدن یک گرابن در منطقه مطالعاتی شده است. استفاده از ویژگی جدید Ant Tracking به زمین شناس در کار تفسیر گسل کمک زیادی می‌کند. با روش ردیابی مورچه‌ای شکستگی‌های مزدوج با شیب تند که شاخص مناطق با رژیم تکتونیکی کششی هستند شناسایی شده‌اند. دانش زمین‌شناسی منطقه و تجربه مفسر مرتبط با این ابزار مفید به‌طور قابل توجهی باعث صرفه‌جویی در زمان در طول کار تفسیر خواهد بود و طبق تفاسیر انجام شده مشاهده شد که نشان‌گرهای لرزه‌ای به‌خصوص الگوریتم ردیابی مورچه‌ای به تنهایی قادر به تشخیص درست گسل‌ها و شکستگی‌ها نمی‌باشد که در این پژوهش برای بهبود وضعیت از روش ترکیبی استفاده شد با ترکیب الگوریتم مورچه‌ای با نشان‌گرهای واریانس و هموارسازی می‌توان گسل‌ها و ساختارهای زمین‌شناسی را در مقاطع لرزه‌ای به درستی و با وضوح کامل‌تری مشاهده و تفسیر کرد.

طبق بررسی‌های انجام شده چنین نتیجه‌گیری می‌شود:

• در میدان سلمان ساختار تاقدیسی داریم که این تاقدیس حاصل بالا آمدن گنبد نمکی در اثر برخورد تکتونیکی پلیت ایران و عربستان است.

• در میدان سلمان گسل‌های اصلی نرمال باعث ایجاد گرابن شده و روند گسل‌ها در جهت NW-SE گسل‌های فرعی نیز در امتداد گسل‌های اصلی می‌باشند.

• با اعمال الگوریتم ردیابی مورچه‌ای شکستگی‌های مزدوج با شیب تند را که شاخص رژیم تکتونیکی کششی است مشخص شد.

• با ترکیب الگوریتم ردیابی مورچه‌ای با نشان‌گرهای واریانس و هموارسازی می‌توان گسل‌ها و ساختارهای زمین‌شناسی را در مقاطع لرزه‌ای به‌درستی و با وضوح کامل‌تری مشاهده و تفسیر کرد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر، برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد نویسنده اول است که در دانشگاه تبریز انجام شده است. بدین‌وسیله از دانشگاه تبریز برای حمایت در راستای انجام تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[۱]. آقانباتی، س. ع. (۱۳۸۳). زمین‌شناسی ایران، سازمان زمین‌شناسی کشور، ۱(۶۴۰).

[2]. Fossen H. (2016). Structural geology، University of Bergen, Norway, ISBN 978-1-10705764-7 Hardback,

[۳]. شیبانی، ح. ر. و حسن‌نیا م. (۱۳۹۸). جزیره تاریخی لاوان و ظرفیت‌های اقتصادی آن، هفدهمین کنفرانس ژئوفیزیک ایران، مطالعات خلیج‌فارس سال پنجم تابستان، ۱(۱۷).

[۴]. موسوی نسب، ص.، کدخدائی، ع.، علیزاده، ا. و براتی، م. ب. (۱۳۹۵). ارزیابی تاثیر تنش‌ها در الگوی پراکندگی و میزان جابه‌جایی گسل‌های میدان نفتی سلمان، پژوهش نفت، ۲۶(۳-۹۵)، ۹۲۲-۸۲. doi: 10.22078/pr.2016.642

[۵]. جهانبخش، ر.، امامزاده، س. ا.، علیاری شوره دلی، م.، هاشمی، ع. و میری ر. (۱۳۹۰) پیش‌بینی گیر اختلاف فشاری لوله‌های حفاری با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی احتمالی در حفاری فراساحلی میادین خلیج‌فارس. پژوهش نفت، ۲۱(۶۵):۵۷-۴۷. Available from: https://www.sid.ir/fa/journal/ViewPaper.aspx?id=177551

[6]. Jansen, K. (2005). Seismic investigation of wrench faulting and fracturing at Rulison Field, Colorado (Doctoral dissertation, Colorado School of Mines), 121.

[7]. Ngeri, A. P., Tamunobereton-Ari, I., & Amakiri, A. R. C. (2015). Ant-tracker attributes: an effective approach to enhancing fault identification and interpretation, Journal of VLSI and Signal Processing, 5, 67-73.

[۸]. لطفی، م. و کشاورزفرج‌خواه، ن. (۱۳۹۶). حساسیت‌سنجی پارامترهای الگوریتم ردیابی مورچه و عوامل مؤثر بر عملکرد آن در شناسایی گسل‌ها و شکستگی‌ها،چهارمین همایش بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی،تهران.

[9]. Basir, H. M., Javaherian A. and Yaraki M. T. (2013) Multi-attribute ant-tracking and neural network for fault detection: A case study of an Iranian oilfield, Journal of Geophysics and Engineering, 10, 1, doi: 10.1088/1742-2132/10/1/015009.

[10]. Riahi, Z. T., Sarkarinejad, K., Faghih, A., Soleimany, B., & Payrovian, G. R. (2021). Fracture detection using multi seismic attributes ant-tracking in the Rag-e-Sefid oilfield, SW Iran (No. EGU21-12039), Copernicus Meetings, doi.org/10.5194/egusphere-egu21-12039.

[۱۱]. صادقی، ل.، حسنپور صدقی، م. و کدخدایی، ع. (۱۴۰۱). تحلیل تکتونیکی یکی از میادین نفتی جنوب‌غرب ایران، با استفاده از نمودار تصویری FMI، پژوهش نفت، ۳۲ (۱۴۰۱-۶): ۲۱-۳. doi: 10.22078/pr.2022.4611.3077

[۱۲]. نورافکن، ا.، سلیمانی ب. و کدخدایی، ع. (۱۳۹۴). ساخت نمودار سرعت موج برشی با بهره‌گیری از الگوریتم کلونی مورچه و استفاده از داده‌های چاه‌پیمایی در میدان نفتی چشمه خوش، پژوهش نفت، ۲۵(۱-۸۵)، ۲۰۳-۱۹۳، doi:10.22078/pr.2016.590.

[13]. Bouchaala, F., Ali, M. Y., Matsushima, J., Bouzidi, Y., Takougang, E. M. T., Mohamed, A. A., & Sultan, A. (2019). Azimuthal investigation of compressional seismic-wave attenuation in a fractured reservoir. Geophysics, 84(6), B437-B446, doi: 10.1190/GEO2019-0079.1.

[۱۴]. همپائیان، ر.، رحیم‌پور بناب، ح.، کمالی، م. ر. و موسوی حرمی، س. ر. (۱۳۹۴). عوامل‌موثر بر کیفیت مخزنی سازند سورمه فوقانی (عرب) در میادین بلال و سلمان- خلیج‌فارس, پژوهش نفت، ۲۵(۸۳). ۸۱-۶۸، doi: 10.22078/pr.2015.534.

[15]. Samadi, I., Kordi, M., Soleimani Monfared M., & Ahmadi A. (2020). Introducing an integrated strategy in fault modelling with multi-attributes in 3D seismic data in a field from Persian Gulf, Journal of the Earth and Space Physics, 46(1). 81–96, doi: 10.22059/jesphys.2020.286837.1007147.

[16]. Jansen, K. (2015). Seismic investigation of wrench faulting and fracturing at rulison field, Colorado By, 121, First Eddition.

[17]. Nelson, R., Amoco, B. P. (2016). Geologic analysis of naturally fractured reservoirs, First Eddition, Hoston TX, ISBN 978-0-88415-317-7 Hardback.

[18]. Zhou, H. W. (2014). Practical Seismic Data Analysis, 1st edition, Springer, 1-385, doi: 10.1017/cbo9781139027090.

[19]. Colorni, Alberto, Marco Dorigo, and Vittorio Maniezzo. (1992) An Investigation of some Properties of an Ant Algorithm, First Eddition, In PPSN, 92, 1-189.

[۲۰]. عقلی، ق.، سلیمانی، ب.، چرچی، ع. و زحمتکش، ا. (۱۳۹۵). تعیین روشی نوین برای شناسایی زون‌های شکسته برروی نمودارهای پتروفیزیکی و تطابق آن با نمودارهای تصویرگر، پژوهش نفت، ۲۶(۱-۹۵)، ۱۳۴-۱۲۰، doi: 10.22078/pr.2016.619.

[۲۱]. لطفی م. و جواهریان ع. (۱۳۹۸). بهبود شناسایی گسل‌ها با تلفیق شبکه عصبی پرسپترون چندلایه و نشان‌گرهای لرزه‌ای غیرمتعارف، https://jmre.journals.ikiu.ac.ir/article_2361.html

[22]. Zhang, T., Lin, Y., Liu, K. H., Alhakeem, A., & Gao, S. (2017). Fault visualization enhancement using ant tracking technique and its application in the Taranaki basin, new Zealand, In SEG Technical Program

Expanded Abstracts, 2350-2354, Society of Exploration Geophysicists, doi: 10.1190/segam2017-17654531.1.

[۲۳]. کدخدایی، ع. (۱۳۹۱). گزارش شرکت خدمات مهندسی نفت کیش ،کارفرما شرکت نفت فلات قاره ایران.

[24]. Kadkhodaie, A., Hosseinzadeh, S., Mosaddegh, H., & Kadkhodaie, R. (2019). Pore throat size characterization of carbonate reservoirs by integrating core data, well logs and seismic attributes. Geopersia, 9(2), 395-410, doi: 10.22059/GEOPE.2019.269872.648430.

بررسی آزمایشگاهی اثر سورفکتانت صمغ عربی بر نانوهیبریدی گاما-آلومینا و سیلیکا در روش آب کم شور بر ازدیاد برداشت نفت

آذین خواجه‌کولکی[1]، سید مجتبی حسینی‌نسب[2]* و فرامرز هرمزی[3]

۱- گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، ایران

۲- گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۹

چکیده

روش آب‌کم شور با نانوذرات می‌تواند به‌عنوان یکی از روش‌های ترکیبی ازدیادبرداشت در نظر گرفته شود. هدف این مقاله، بررسی اثر شوری بر نانوذرات همراه با یک ماده فعال‌سطحی سبز در ازدیاد برداشت نفت است. تلاش شد تا ترکیب مناسب نانوهیبرید و غلظت بهینه شوری برای نانوسیالات در آزمون سیلاب‌زنی میکرومدل مشخص شود. در این پژوهش، از نانوذرات اکسید فلزی گاما-آلومینا و سیلیکا در سیالات پایه با شوری‌های متفاوت به‌کار برده شد. نانوذرات باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت می‌شوند اما مهم‌ترین چالش استفاده از نانوذرات هنگام قرارگیری آنان درکنار یون‌های دو ظرفیتی موجود در آب نمک است که به‌شدت ناپایدار می‌شوند. از این‌رو تلاش شد تا پایداری نانوذرات گاما-آلومینا، سیلیکا و هیبریدهای‌شان (در نسبت‌های جرمی مختلف) با شوری متفاوت مورد مطالعه قرار گیرد. برای افزایش مدت زمان پایداری نانوذرات در آب‌هایی با شوری مختلف از ماده فعال‌سطحی سازگار با محیط زیست و سبز به نام صمغ عربی استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها با کمک نرم‌افزار و با روش تاگوچی صورت گرفت. پس از آماده‌سازی نانوسیالات پایداری آنان مورد بررسی قرار گرفت و برروی نانوسیالاتی که پایداری مناسبی داشتند تست سیلاب‌زنی انجام شد. بر طبق نتایج آزمایشگاهی کمترین مدت زمان پایداری مربوط به نانوسیالاتی است که سیال پایه آن‌ها شوری برابر با ۴۰۷۱۰ ppm را دارد. بیشترین بازیافت نهایی نفت مربوط به نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۱۰:۹۰ در آب با شوری ppm ۲۰۴۰۰، همراه با ۱۰۰۰ ppm صمغ عربی برابر با ۶۰/۳۴٪ و کمترین بازیافت نهایی نفت برای نانوذره سیلیکا با آب مقطر بدون صمغ عربی برابر با ۳۴/۵٪ گزارش شد.

کلمات کلیدی: آب‌کم شور، نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا، صمغ عربی، پایداری نانوسیال، ازدیاد برداشت نفت

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی hosseininasab@iust.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4909.3200)

مقدمه

محبوبیت تزریق آب‌کم شور در ازدیاد برداشت نفت به‌خاطر مزایایی منحصربه فرد آن چون افزایش بازده در تولید نفت‌های خام سبک و متوسط، سادگی تزریق به سازندهای هیدروکربنی، در دسترس بودن آب، دوستدار محیط‌زیست بودن، کم خطر بودن تزریق و قیمت مناسب تزریق آب کم شور مخصوصاً در میادین بزرگ است [۱]. تحقیقات زیادی مبنی بر این‌که تغییر شوری آب همراه با رقیق‌سازی می‌تواند منجر به افزایش بازیافت نفت شود صورت گرفته است. ژانگ و همکاران [۲] نقش یون‌های منیزیم، کلسیم و سولفات را در تغییر ترشوندگی مخازن کربناته بررسی کردند. همچنین بیان کردند افزایش دما باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت می‌شود. لاگر و همکاران [۳] ساز و کار اصلی که باعث جدا شدن نفت در مخازن کربناته در مقیاس عملیاتی می‌گردد را تبادل یونی چندگانه معرفی کردند. در پژوهشی دیگر ساز و کار اصلی که باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت می‌شود تغییر ترشوندگی معرفی شد [۴]. در کار تحقیقاتی دیگری بیان شد که افزایش غلظت یون سولفات و کاهش غلظت یون کلسیم باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت می‌شود [۵]. تته و همکاران [۶] بیان کردند که تزریق آب‌کم شور نسبت به آب دریا باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت می‌شود. نتایج آزمایش وانگ و همکاران نشان داد تزریق آب سازندی ۱۰۰ بار رقیق‌شده باعث کاهش اشباع نفت باقی‌مانده می‌شود. آنان همچنین شوری بهینه برای تزریق آب‌کم شور را بین mg/L ۳۲۰۰-۱۴۰۰ معرفی کردند [۷]. نانوذرات می‌توانند اکسید فلز، اکسید سرامیک، فلز کاربید، نیترید فلزی یا کربن باشند و سیال پایه می‌تواند آب، سیالات آلی، نفت‌ها و روغن‌ها در نظرگرفته شود. از نظر تئوری نانوسیالات هدایت حرارتی بهتری نسبت به سیال پایه خود دارند. حرکت براونی که در نانوذرات مشاهده می‌شود، باعث معلق‌شدن نانوذرات در سیال‌پایه می‌شود تا وقوع تجمع در نانوسیالات را به حداقل برساند [۸]. در پارامتر بازیافت نهایی نفت از نانوذرات اکسید فلزی استفاده می‌گردد زیرا این نانوذرات خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه فردی دارند [۹]. مواد فعال‌سطحی یکی از روش‌های شیمیایی ازدیاد برداشت هستند که به مخازن نفتی تزریق می‌شوند. آنان باعث کاهش کشش بین‌سطحی آب و نفت می‌شوند و می‌توانند ترشوندگی مخزن را تغییر دهند. همچنین مواد فعال‌سطحی باعث افزایش عدد مویینگی می‌شوند و نیروهای مویینگی را که مسئول به دام افتادن قطرات نفت هستند، کاهش می‌دهند [۱۰]. از طرفی دیگر مواد فعال سطحی باعث افزایش پایداری نانوذرات در سیالات‌پایه می‌شوند [۱۱-۱۳]. افزودن مواد فعال‌سطحی به نانوسیال یک روش کاملاً مقرون‌به‌صرفه است که در نهایت منجر به پایداری نانوسیال‌ها می‌شود [۱۱]. ساختار متفاوت مواد فعال‌سطحی که دارای یک بخش آب‌گریز و یک بخش آب‌دوست هستند، این قابلیت را به آن‌ها می‌دهد تا به‌عنوان پلی رابط بین نانوذرات و سیال‌پایه باشند [۱۱]. جراحیان و همکاران بیان‌کردند ماده فعال‌سطحی کاتیونی CTAB باعث بهبود تغییر ترشوندگی در سنگ‌های کربناته می‌شود [۱۴]. در پژوهشی دیگر نقش یون منیزیم و یون سولفات در حضور ماده فعال‌سطحی کاتیونی CTAB مورد بررسی قرار داده شد. نتایج نشان داد ترکیب ماده فعال‌سطحی CTAB به‌همراه این یون‌ها می‌تواند باعث افزایش بازیافت نفت در طی آزمایش آشام خودبه‌خودی نفت شود [۱۵]. احمدی و همکاران اثر آب هوشمند و مواد فعال‌سطحی مختلف را برروی نمونه‌های مغزه کربناته مورد بررسی قرار دادند. نتایج احمدی و همکاران نشان داد آب هوشمند دارای یون سولفات و ماده فعال‌سطحی CTAB بیشترین بازیافت نهایی نفت را دارند. آنان همچنین بیان کردند، افزایش دما تا ۹۰ °C به بهبودی بازیافت نهایی نفت منجر می‌شود [۱۶].

در کار تحقیقاتی دیگر از نانوذره سیلیکا با غلظت‌های مختلف (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲، ۲/۵، ۳، ۴ و wt.٪ ۵) در آب مقطر استفاده شد. نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌سیلاب‌زنی نشان داد، بازیافت نهایی هنگام استفاده از نانوسیال wt.٪ ۰/۱ نسبت به آب مقطر تا ۸/۷٪ بهبود می‌یابد. همچنین مشاهده شد غلظت wt.٪ ۳ نانوسیال منجر به بهبودی بازیافت نهایی نفت می‌شود اما با افزایش غلظت نانوذرات بیشتر از wt.٪ ۳ بازیافت نهایی نفت کاهش خواهد یافت [۱۷]. سالم‌راغب و همکاران از غلظت‌های مختلف (۰/۱، ۰/۵ و wt.٪ ۱) نانوذرات آلومینا و سیلیکا استفاده کردند. هنگام سیلاب‌زنی نانوذره آلومینا مشاهده شد که با افزایش غلظت نانوذره آلومینا بهبودی در بازیافت نهایی به‌دست می‌آید. بیشترین بازیافت نهایی هنگام سیلاب‌زنی سیلیکا در غلظت wt.٪ ۰/۵ و برابر با ۸۰/۸۸٪ گزارش شد. آنان بازیافت نهایی آب را کمتر از تمام آزمایش‌های مربوط به سیلاب‌زنی سیلیکا و بیشتر از تمام آزمایش‌های مربوط به سیلاب‌زنی آلومینا گزارش دادند [۱۸]. در کار تحقیقاتی دیگر از نانوذره سیلیکا با غلظت wt.٪ ۰/۲ در حضور آب شور و بدون آب نمک برای تغییرات ترشوندگی استفاده شد. نتایج نشان داد که به‌کار بردن نانوذرات در کنار آب کم شور باعث تغییرات ترشوندگی می‌شود و همچنین باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت نسبت به زمانی می‌شود که فقط از نانوذره استفاده شد [۱۹]. اسماعیل و همکاران از نانوهیبرید آلومینا و سیلیکا با نسبت‌های حجمی ۵۰:۵۰ و در غلظت‌های (۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و Vol.٪ ۰/۱) همراه آب مقطر برای بررسی آزمون پایداری استفاده کردند. آنان مناسب‌ترین روش برای ایجاد بیشترین مدت زمان پایداری نانوهیبرید را استفاده h ۱ از دستگاه هموژنایزر اولتراسونیک و min ۱۵ همزن مغناطیسی گزارش دادند [۲۰]. باهاری و همکاران از نانوهیبرید آلومینا و سیلیکا هنگامی‌که سیال پایه آب مقطر است در نسبت‌های جرمی ۱۰:۹۰، ۳۰:۷۰ و ۵۰:۵۰ در غلظت wt.٪ ۰/۱ همراه با مواد فعال‌سطحی آنیونی SDS،کاتیونی CTAB و غیریونی PVP استفاده کردند. بر طبق نتایج آنان بیشترین مدت زمان پایداری۷روز و با ماده فعال‌سطحی آنیونی برای نانوهیبریدها به‌دست آمد. بر طبق گزارش‌های آنان نانوهیبرید با کسر جرمی ۳۰:۷۰ بیشترین میزان رسانایی الکتریکی را داراست [۱۳]. ریاضی و همکاران از نانوذره آلفا-آلومینا به منظور بررسی تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته استفاده کردند. نتایج آنان نشان داد نانوذره آلفا-آلومینا قادر است ترشوندگی سنگ مخزن کربناته را از حالت نفت‌دوست به حالت آب‌دوست سوق دهد [۲۱] .

سیلاب‌زنی آب کم شور همراه با دیگر روش‌های ازدیاد برداشت می‌تواند یک رویکرد ترکیبی جدید برای بهبود تعاملات نفت خام/ آب‌کم شور و سنگ در نظر گرفته شود. این رویکرد جدید می‌تواند برخی از جنبه‌های منفی سیلاب‌زنی آب‌کم شور که شامل به دام افتادن نفت و مهاجرت ذرات دانه ریز است، را برطرف کند. روش‌های ترکیبی می‌توانند بازیافت نفت را نسبت به هر روش ترکیبی مستقلی بهبود بخشند. این روش‌ها می‌توانند تا ۳۰٪ بازیافت نفت را نسبت به نفت درجای اولیه افزایش دهند [۲۲]. بیشتر مطالعات انجام شده در زمینه نانومواد شامل نانوذرات تک مؤلفه‌ای مثل نانوذره سیلیکا، تیتانیوم، آلومینا و... در آب نمک یا آب مقطرانجام شده است. اگر مطالعاتی برروی هیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا صورت گرفته باشد بیشتر در آب مقطر انجام شده است. مطالعات ما نشان می‌دهد که کارهای تحقیقاتی زیادی در ارتباط با تأثیرات شوری برروی هیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با استفاده از یک ماده فعال‌سطحی طبیعی انجام نشده است. همچنین استفاده از صمغ عربی به‌عنوان یک ماده فعال‌سطحی طبیعی و سبز کنار این عوامل بخشی از نوآوری کار محسوب می‌شود. مهم‌ترین دلیل انتخاب صمغ‌عربی نسبت به سایر مواد فعال‌سطحی رایج آلودگی‌های زیستی کمتر آن است و یکی از مهم‌ترین تلاش‌ها بر این اساس

بـود تـا علاوه‌بـر پایدارسـازی نانوهیبریدهـا از مـاده فعال‌سـطحی اسـتفاده شـود کـه زیسـت تخریب‌پذیـر باشـد، لـذا مطالعـات گسـترده‌ای در زمینـه انتخـاب ماده فعال‌سـطحی صـورت پذیرفـت. کارآیـی نانوهیبریدهـا در غلظت‌هـای بسـیار کـم جهـت بهبـود عملکـرد آب شـور در تغییـر ترشـوندگی میکرومـدل شیشـه‌ای مـورد ارزیابـی قـرار گرفـت. هم‌چنیـن تـلاش شـد تـا نسـبت جرمـی بهینـه بـرای نانوهیبریـد گامـا-آلومینـا و سـیلیکا در آزمـون پایـداری و سـیلاب‌زنی معرفـی گـردد. غلظـت بهینـه مـاده فعال‌سـطحی در آزمـون پایـداری و غلظـت بهینـه شـوری در آزمـون سـیلاب‌زنی بـرای نانوسـیالات به‌دسـت آمـد. پـس از طراحـی آزمایش‌هـا و تخمیـن تعـداد آزمایش‌هـا بـا کمـک روش تاگوچـی، نانوسـیالات تهیـه شـدند. پـس از بررسـی چشـمی پایـداری نانوسـیالات، غربال‌گـری شـدند. غربال‌گـری نانوسـیالات بـه منظـور جلوگیـری از تشـکیل رسـوب کلوخـه‌ای صـورت پذیرفـت. نانوسـیالاتی کـه مـدت طولانـی پایـدار بودنـد در آزمـون سـیلاب‌زنی بـا میکرومـدل شیشـه‌ای دو بعـدی مـورد آزمایـش قـرار گرفتنـد. چـون ایـن پژوهـش ترکیبـی از روش‌هـای آب‌کـم شـور، نانـوذرات و مـاده فعال‌سـطحی اسـت برآینـدی از ایـن سـه ترکیـب برروی بازیافـت نهایـی نفـت قابـل مشـاهده اسـت.

مواد و روش‌ها

مواد

از نانـوذرات سـیلیکا بـا انـدازه nm ۱۵-۲۰ و درصـد خلـوص ۹۹/۵٪ و نانـوذره گاما-آلومینـا بـا انـدازه nm ۲۰ و درصـد خلـوص ۹۹٪ از شـرکت یـو-اس ریسـرچ نانومتریالـز[1] اسـتفاده شـد. نانـوذره سـیلیکا ارزان قیمـت و به‌راحتـی قابـل دسترسـی اسـت. نانـوذره گامـا-آلومینـا به‌خاطـر پایـداری حرارتـی بـالا و مسـاحت سـطح زیـاد مـورد توجـه قـرار گرفتـه اسـت [۲۳]. بـرای آماده‌سـازی نانوسـیالات از نسـبت جرمـی گاما-آلومینـا بـه سـیلیکا برابـر ۱۰:۹۰، ۳۰:۷۰ و ۵۰:۵۰ اسـتفاده شـد. فـاز نفـت بـه کار رفتـه، از میـدان نفتـی واقـع در جنـوب غربـی ایـران تهیـه شـده اسـت. جـدول ۱ خصوصیـات فیزیکـی نفـت خـام را نشـان می‌دهـد. از نمک‌هـای سـدیم کلریـد، سـدیم سـولفات، سـدیم بی‌کربنـات، منیزیـم کلریـد شـش آبـه و کلسـیم کلریـد دو آبـه کـه از شـرکت مـرک آلمـان خریـداری شـد، اسـتفاده گردیـد. از آب دریـا مصنوعـی بـا شـوری ppm ۴۰۷۱۰، آب دریـا دو بـار رقیـق شـده بـا شـوری ppm ۲۰۴۰۰، آب دریـا پنـج بـار رقیـق شـده بـا شـوری ppm ۸۱۴۲ و آب دریـا ده بـار رقیـق شـده بـا شـوری ppm ۴۰۷۱ و آب مقطـر به‌عنـوان سـیالات‌پایه اسـتفاده شـد. ترکیـب نمک‌هـا بـرای تهیـه سـیال پایـه در جـدول ۲ آمـده اسـت. از متانـول و تولوئـن بـا درصـد خلـوص ۹۹٪ بـرای شست‌وشـوی میکرومـدل شیشـه‌ای و از هگـزا متیـل دی سـیلان بـرای نفت‌دوسـتی میکرومـدل اسـتفاده شـد. میکرومـدل شیشـه‌ای به‌عنـوان فضـای متخلخـل در نظـر گرفتـه شـد. از مزایایـی میکرومـدل شیشـه‌ای می‌تـوان بـه بی‌اثـر بـودن آن از لحـاظ شـیمیایی و مشـخص بـودن بسـتر آن در هنـگام تزریـق سـیالات اشـاره کـرد [۱۹].

جدول ۱ ویژگی‌های نفت خام مورد استفاده قرار گرفته

وزن مخصوص	در دمای ۶۰ °F	۰/۸۶۸۳
API	۶۰ °F/°F	۳۱/۴۷
چگالی (lb/ft^3)	در دمای ۶۰ °C	۵۴/۱۸
	در دمای ۱۰ °C	۲۵/۹۳
ویسکوزیته (CST)	در دمای ۲۰ °C	۱۶/۵۳
	در دمای ۴۰ °C	۸/۴۸

1. Us Research Nano Materials

جدول ۲ غلظت نمک‌های مختلف مورد استفاده (ppm)

نمک‌ها/آب نمک‌ها	آب سازندی	آب دریا	آب دریا دو بار رقیق‌شده	آب دریا پنج بار رقیق‌شده	آب دریا ده بار رقیق‌شده
سدیم‌کلرید	۷۰۰۰۰	۲۸۴۰۰	۱۴۲۰۰	۵۶۸۰	۲۸۴۰
منیزیم‌کلرید شش‌آبه	۱۴۲۵	۶۳۴۰	۳۲۱۵	۱۲۶۸	۶۳۴
کلسیم‌کلرید دوآبه	۲۰۱۰۰	۱۳۸۰	۶۹۰	۲۷۶	۱۳۸
سدیم‌سولفات	۱۲۲۹۰	۴۴۹۰	۲۲۴۵	۸۹۸	۴۴۹
سدیم بی‌کربنات	۱۰۰۰	۱۰۰	۵۰	۲۰	۱۰
کل نمک حل‌شده	۹۳۸۱۵	۴۰۷۱۰	۲۰۴۰۰	۸۱۴۲	۴۰۷۱

ویژگی‌های میکرومدل در جدول ۳ نشان داده شده است. طرح و نمای کلی میکرومدل شیشه‌ای دو بعدی مورد استفاده قرار گرفته در شکل ۱ آورده شده است، که یک برش افقی از مغزه با میکروسی‌تی اسکن است [۲۴]. قسمت مشکی رنگ در میکرومدل شیشه‌ای نشان‌دهنده فضای خالی حفرات است که با نفت اشباع شده است و قسمت سفید رنگ نشان‌دهنده سنگ است. از صمغ عربی شرکت مرک آلمان به‌عنوان ماده فعال‌سطحی و برای افزایش پایداری نانوذرات استفاده شد. صمغ‌عربی یک پلی‌ساکارید طبیعی است‌که از درختی به‌نام اقاقیای‌سنگالی به‌دست می‌آید. مشخص شده است که صمغ‌عربی یک ماده چندجزئی است که بخش عمده آن یک پلی‌ساکارید منشعب و قسمت کوچک‌تر آن یک پروتئین-پلی‌ساکارید پیچیده است [۲۵]. پپتیدی‌ها بخش آب‌گریز و پلی‌ساکاریدها بخش آب‌دوست صمغ‌عربی را تشکیل می‌دهند. صمغ‌عربی یک عامل تقویت‌کننده ویسکوزیته پایین است و برخلاف سایر پلیمرهای زیستی دارای وزن مولکولی کم است [۲۶].

طراحی آزمایش‌ها

برای طراحی آزمایش‌ها از روش تاگوچی بر مبنای ۳ فاکتور و ۵ سطح استفاده شد. فاکتور اول مقدار شوری سیال پایه ، فاکتور دوم نسبت جرمی گاما-آلومینا به سیلیکا و فاکتور سوم غلظت صمغ عربی در نظر گرفته شد. برای هر فاکتور ۵ سطح تعریف گردید. برای فاکتور اول سطح اول آب مقطر، سطح دوم آب ده بار رقیق‌شده با شوری ppm ۴۰۷۱، سطح سوم آب پنج بار رقیق‌شده با شوری ppm ۸۱۴۲، سطح چهارم آب دریا دو بار رقیق‌شده با شوری ppm ۲۰۴۰۰ و سطح پنجم آب دریا در نظر گرفته شد. برای نسبت جرمی گاما- آلومینا به سیلیکا، در سطح اول فقط از نانو ذره سیلیکا استفاده شد. سطوح دوم، سوم و چهارم به ترتیب نانوهیبرید گاما-آلومینا به سیلیکا با نسبت جرمی ۹۰:۱۰، ۷۰:۳۰ و ۵۰:۵۰ استفاده شد. سطح پنجم فقط نانو ذره گاما-آلومینا در نظر گرفته شد. برای غلظت صمغ‌عربی از مقادیر ۰، ۲۵۰،۵۰۰،۷۵۰ و ppm ۱۰۰۰ به‌عنوان سطوح اول تا پنجم استفاده شد. روش تاگوچی قادر است با اطمینان بالایی تعداد آزمایش‌ها، مدت زمان انجام آزمایش، هزینه اجرا و احتمال خطا در رسیدن به پاسخ مطلوب را کاهش دهد و حتی می‌تواند پاسخ سیستم را در شرایط بهینه بدون انجام هیچ آزمایشی پیش‌بینی نماید. مطابق با فاکتورها و سطح‌هایشان در جدول ۴ یک آرایش متعامد[1] L-25 برای طراحی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از روش تاگوچی آزمایش‌ها از ۱۲۵ آزمایش به ۲۵ آزمایش کاهش یافت.

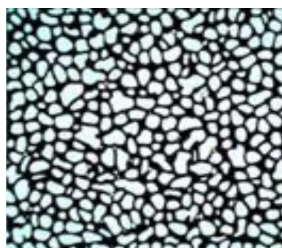
آماده‌سازی نانوسیالات

آماده‌سازی نانوسیالات هیبرید مراحل مختلفی دارد.

1. L-25 Orthogonal Array

جدول ۳ ویژگی‌های میکرومدل شیشه‌ای شبه-دو بعدی

طول (cm)	عرض (cm)	عمق (µm)	حجم حفرات (cm^3)	تخلخل (٪)
۵	۵	۴۶۰	۰/۵۱۴۱	۴۱/۱۳



شکل ۱ نمای کلی میکرومدل شیشه‌ای شبه دو بعدی که براساس از تصویر سی تی اسکن مغزه به‌دست آمده است [۲۴]

جدول ۴ فاکتورها و تعداد سطح‌هایشان با روش تاگوچی

فاکتور	واحد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴	سطح ۵
مقدار شوری سیال پایه	ppm	۱	۴۰۷۱	۸۱۴۲	۲۰۴۰۰	۴۰۷۱۰
نسبت جرمی نانو گاما-آلومینا به سیلیکا	درصد وزنی	فقط سیلیکا	$AS_{10:90}$	$AS_{30:70}$	$AS_{50:50}$	فقط آلومینا
غلظت صمغ عربی	ppm	۰	۲۵۰	۵۰۰	۷۵۰	۱۰۰۰

هر کدام از مراحل نتایج متفاوتی را به‌همراه دارد و اتفاق نظری در بین محققان راجع به پیش‌بینی رفتار نانوسیالات هیبرید وجود ندارد [۲۷]. برای آماده‌سازی نانوسیالات از غلظت ٪.wt ۰/۱ استفاده شد. این عدد قبلاً توسط عده‌ای از محققین به‌عنوان عدد مناسبی در پایداری بهتر نانوسیالات و افزایش هدایت حرارتی در نظر گرفته‌شده است [۱۳]. در این پژوهش ابتدا نمک‌ها اضافه شدند، سپس به‌صورت هم‌زمان نانوذرات و ماده فعال‌سطحی به محلول افزوده شدند. محلول‌های تهیه شده به‌مدت min ۱۵ برروی همزن مغناطیسی و h ۱ با امواج فراصوت دستگاه هموژنایزر اولتراسونیک با توان W ۷۰ همگن شدند. دستگاه هموژنایزر التراسونیک با انتشار امواج فراصوت موجب افزایش حلالیت ماده فعال‌سطحی در محلول نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا می‌شود.

آزمون پایداری

تمامی آزمایش‌های آزمون پایداری در دما و فشار محیط انجام شد. پس از آماده‌سازی نانوسیالات، آن‌ها در لوله‌های آزمایشگاهی با درپوش و در جای دور از نور و گرمای خورشید قرارداده شدند.

بررسی آزمون پایداری مشابه کار برخی از محققین به‌صورت چشمی انجام شد [۱۳، ۲۰، ۲۸]. مدت زمانی‌که رسوب نانوذرات در انتهای لوله آزمایشگاه تشکیل گردید به معنای ناپایداری نانوسیال‌ها در نظر گرفته شد [۱۹، ۲۹]. به‌دلیل تفاوت در مدت زمان پایداری نانوسیالات مدت زمان پایداری آنان برحسب min گزارش شد. آزمایش‌های مربوط به آزمون پایداری، ۲ مرتبه تکرار شدند و مقدار میانگین دو پاسخ ایجاد شده به‌عنوان پاسخ کلی در نظر گرفته شد.

روش تاگوچی برای بهینه‌سازی نانوسیالات

در این پژوهش بیشترین مدت زمان پایداری مد نظر بوده است، لذا مشخصه کیفی در تحلیل آزمون‌های پایداری، معیار هر چه بیشتر- بهتر انتخاب شد و تحلیل نمودارها بر این اساس صورت گرفت. تحلیل نتایج به‌کمک نمودارهای سیگنال به اغتشاشات[1] صورت گرفت. سیگنال به پارامترهایی گفته می‌شود که در طراحی لحاظ شده و تغییرات آن‌ها برروی کیفیت اثرگذار است.

1. Signal to Noise

اغتشاشات به پارامترهایی گفته می‌شود که در طراحی در نظر گرفته نشده‌اند ولی بر روی کیفیت تاثیرگذار هستند. اگر مشخصه کیفی هر چه بیشتر بهتر باشد نسبت سیگنال به اغتشاشات (S/N) به‌صورت زیر محاسبه خواهد شد. مقادیر بالای سیگنال به اغتشاشات بیانگر این است که اثر پارامترهای قابل‌کنترل بیشتر از اثر پارامترهای غیرقابل‌کنترل است. نرخ سیگنال به اغتشاشات از روی میانگین مربعات از انحراف معیار (MSD) محاسبه می‌شود که در آن Y_i نتایج حاصل از N بار تکرار آزمایش‌ها است [۳۰].

$$MSD = \left(\frac{\frac{1}{Y_1^2}+\frac{1}{Y_2^2}+\frac{1}{Y_3^2}+\ldots+\frac{1}{Y_N^2}}{N} \right) \quad (1)$$

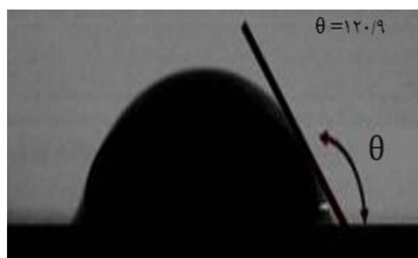
$$\left(\frac{S}{N}\right) = -10 Log(MSD) \quad (2)$$

غربال‌گری نانوسیالات برای تست سیلاب‌زنی

از میان نانوسیالات تهیه شده نانوسیالاتی که مدت زمان پایداری آن‌ها کوتاه گزارش شد در آزمون سیلاب‌زنی شرکت داده نشدند. دلیل شرکت نکردن نانوسیالات در آزمون سیلاب‌زنی به‌خاطر تشکیل رسوب کلوخه‌ای است. علت ایجاد رسوب کلوخه‌ای نیروی جاذبه قوی بین نانوذرات است که در نتیجه آن نانوذرات ابتدا بهم می‌چسبند، سپس برروی سطح سنگ به‌خاطر افزایش وزن رسوب می‌کنند. رسوب‌کلوخه‌ای نانوذرات در مقیاس عملیاتی سبب نشت نانوذرات در اطراف چاه تزریقی می‌شود که در نهایت سبب آسیب سازندی در نواحی اطراف چاه تزریقی می‌شود. از طرفی دیگر تجمع نانوذرات در محیط متخلخل باعث گرفتگی گلوگاه‌ها و مسیرهای جریان می‌گردد و با کاهش تراوایی محیط متخلخل، مقدار بهره‌دهی نفت کاهش می‌یابد [۳۱]. در این مقاله پس از آماده‌سازی نانوسیالات، غربال‌گری صورت پذیرفت و نانوسیالاتی که پایداری مناسبی داشتند به‌عنوان نانوسیالات بهینه در نظر گرفته شدند. نانوسیالات بهینه در آزمون سیلاب‌زنی میکرومدل شرکت داده شدند.

تغییر ترشوندگی میکرومدل شیشه‌ای

میکرومدل با محلول سدیم هیدروکسید شسته شد و به‌مدت ۳۰ min در آن اشباع گردید. سپس با کمک پمپ خلا از هر گونه سیال یا هوای به‌دام افتاده تخلیه شد. در مرحله بعد برای اطمینان از این‌که هیچ سیالی در میکرومدل به دام نیفتاده است میکرومدل با آب مقطر شسته و در آون تا دمای ۲۰۰ °C خشک شد. میکرومدل با محلول ۲٪ هگزا متیل دی سیلان و ۹۸٪ تولوئن به‌مدت ۳۰ min اشباع شد. در نهایت میکرومدل تا دمای ۱۰۰ °C در آون خشک شد [۲۹]. برای تمیز کردن میکرومدل از تولوئن و متانول استفاده شد. شکل ۲، قطره‌ی آب را نشان می‌دهد که برروی سطح نفت‌دوست شده میکرومدل قرار گرفته است.



شکل ۲ تغییر ترشوندگی میکرومدل شیشه‌ای به‌سمت نفت‌دوستی

سیلاب‌زنی در میکرومدل

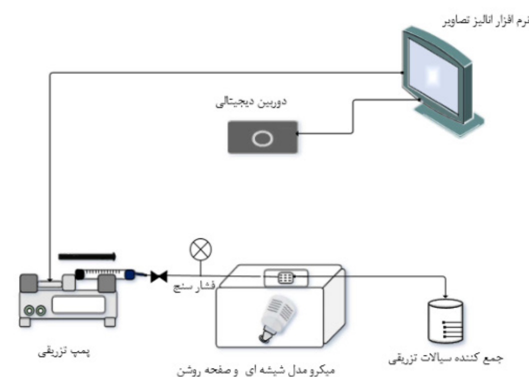
نرخ تزریق در سیلاب‌زنی میکرومدل با دبی ثابت ۰/۸ mL/h انجام شد. حجم سیال‌تزریقی ازدیاد برداشتی یک برابر حجم حفرات است.کلیه آزمایش‌های سیلاب‌زنی در فشار یک اتمسفر و دمای محیط انجام شد. میکرومدل به‌صورت افقی قرار گرفت تا اثرات گرانشی حذف شود [۲۸]. سیلاب‌زنی میکرومدل در چند مرحله انجام گرفت. در مرحله اول میکرومدل با آب سازندی اشباع شد.در مرحله دوم میکرومدل با نفت اشباع شد و در مرحله سوم میکرومدل با سیالات تزریقی مورد سیلاب‌زنی قرار گرفت [۳۲].

شکل ۳ طرح کلی سیستم سیلاب‌زنی را نشان می‌دهد. از پمپ سرنگی برای سیلاب‌زنی سیالات استفاده شد و از دوربین میکروسکوپ دیجیتال (digimicro1/3) که دقیقاً در بالای میکرومدل قرار داشت برای عکس‌برداری استفاده شد. برای هر سیلاب‌زنی ۵ عکس گرفته شد. بعد از تزریق ۰/۲ برابر حجم فضای متخلخل سیال ازدیاد برداشتی یک عکس گرفته می‌شد. برای بهبود کیفیت عکس‌ها، میکرومدل برروی صفحه‌روشن قرار گرفت. برای به‌دست آوردن میزان بازیافت نهایی نفت از نرم‌افزار آنالیز عکس Image-J استفاده شد. سرانجام، تصاویر با استفاده از نرم‌افزار پردازش تصویر، تجزیه و تحلیل شدند تا با شمارش پیکسل‌های تصویر میزان بازیابی نفت به‌دست آید.

بحث و نتایج

پایداری نانوسیالات

در جدول ۵ نانوسیالاتی که مدت زمان پایداری مناسبی داشتند با علامت ستاره (*) مشخص شدند که در آزمون سیلاب‌زنی شرکت داده شدند. تمام نانوسیالات تهیه شده زمانی‌که سیال پایه آب مقطر باشد پایدار هستند. نانوذره گاما-آلومینا زمانی‌که سیال پایه آب ده بار رقیق‌شده باشد به‌شدت ناپایدار می‌شود. زمانی‌که سیال پایه آب پنج بار رقیق‌شده باشد علاوه‌بر نانوذره گاما-آلومینا، نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۵۰:۵۰ به‌شدت ناپایدار می‌شوند. با افزایش شوری سیال پایه و هنگام استفاده از آب شور دو بار رقیق‌شده علاوه‌بر نانوذره گاما-آلومینا، نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت‌های جرمی ۵۰:۵۰ و ۷۰:۳۰ به‌شدت ناپایدار می‌شوند. زمانی‌که سیال پایه آب دریا باشد علاوه‌بر نانوذره گاما-آلومینا تمامی نانوهیبریدها با نسبت‌های جرمی ۵۰:۵۰، ۷۰:۳۰ و ۹۰:۱۰ به‌شدت ناپایدار هستند و تنها نانوذره سیلیکا پایداری نسبتاً خوبی دارد. بر طبق تئوری[1] DELVO دو نیرو باعث پراکندگی ذرات می‌شود. این دو نیرو شامل نیروی جاذبه واندروالسی و نیروی دافعه الکترواستاتیک لایه مضاعف[2] است. وجود کاتیون‌های تک ظرفیتی مثل سدیم در نمک‌ها باعث کاهش بارهای سطحی منفی برروی نانوذره سیلیکا می‌شود، زیرا نانوذرات کاتیون‌های تک ظرفیتی مثل سدیم موجود در نمک‌ها را جذب می‌کنند و بنابراین ثبات محلول کاهش می‌یابد [۳۳]. نتایج به‌دست آمده از روش تاگوچی در شکل ۴ به‌خوبی نشان می‌دهد،کم‌ترین مدت زمان پایداری مربوط به نانوسیالاتی است که سیال پایه آن‌ها آب با شوری مشابه به آب دریاست. افزایش غلظت یون‌های دو ظرفیتی مثل کلسیم در آب باعث می‌شود که یون کلسیم جذب نانوذرات با بار منفی شود.

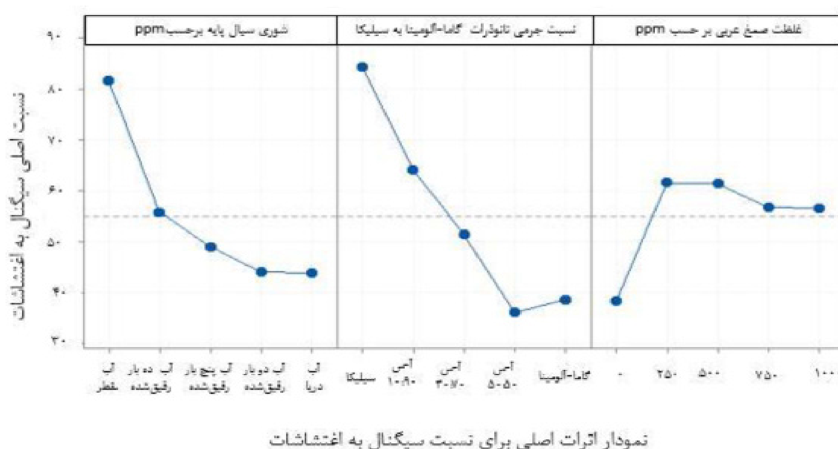


شکل ۳ طرح کلی سیستم سیلاب‌زنی با میکرومدل شیشه‌ای

1.Derjaguin, Landua, Verwey and Overbeek (DELVO) Theory
2. Repulsive Electrostatic Double Layer

جدول ۵ داده‌های به‌دست آمده از مدت زمان پایداری برحسب min به‌عنوان پاسخ روش تاگوچی

شماره آزمایش	غلظت شوری سیال پایه (ppm)	نسبت نانو ذره گاما-آلومینا به سیلیکا	غلظت صمغ عربی (ppm)	مدت زمان پایداری برحسب min به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شد	غربال‌گری (انتخاب نانوسیالاتی که مدت زمان پایداری مناسبی داشتند)
۱	۱	سیلیکا	۰	۸۹۲۸۰	*
۲	۱	۱۰:۹۰	۲۵۰	۳۰۲۵	*
۳	۱	۳۰:۷۰	۵۰۰	۱۵۴۰	*
۴	۱	۵۰:۵۰	۷۵۰	۱۳۰۵	*
۵	۱	گاما-آلومینا	۱۰۰۰	۱۰۰۲	*
۶	۴۰۷۱	سیلیکا	۲۵۰	۴۰۵۷۴	*
۷	۴۰۷۱	۱۰:۹۰	۵۰۰	۲۱۳۰	*
۸	۴۰۷۱	۳۰:۷۰	۷۵۰	۳۷۷	*
۹	۴۰۷۱	۵۰:۵۰	۱۰۰۰	۲۹۰	*
۱۰	۴۰۷۱	گاما-آلومینا	۰	۱۰	
۱۱	۸۱۴۲	سیلیکا	۵۰۰	۲۱۲۶۷	*
۱۲	۸۱۴۲	۱۰:۹۰	۷۵۰	۱۲۳۵	*
۱۳	۸۱۴۲	۳۰:۷۰	۱۰۰۰	۲۷۰	*
۱۴	۸۱۴۲	۵۰:۵۰	۰	۲	
۱۵	۸۱۴۲	گاما-آلومینا	۲۵۰	۱۴۱	
۱۶	۲۰۴۰۰	سیلیکا	۷۵۰	۴۱۲۵	*
۱۷	۲۰۴۰۰	۱۰:۹۰	۱۰۰۰	۴۸۵	*
۱۸	۲۰۴۰۰	۳۰:۷۰	۰	۱۷	
۱۹	۲۰۴۰۰	۵۰:۵۰	۲۵۰	۶۰	
۲۰	۲۰۴۰۰	گاما-آلومینا	۵۰۰	۵۵	
۲۱	۴۰۷۱۰	سیلیکا	۱۰۰۰	۳۹۲۳	*
۲۲	۴۰۷۱۰	۱۰:۹۰	۰	۱۴۰	
۲۳	۴۰۷۱۰	۳۰:۷۰	۲۵۰	۱۱۷	
۲۴	۴۰۷۱۰	۵۰:۵۰	۵۰۰	۲۵	
۲۵	۴۰۷۱۰	گاما-آلومینا	۷۵۰	۶۳	



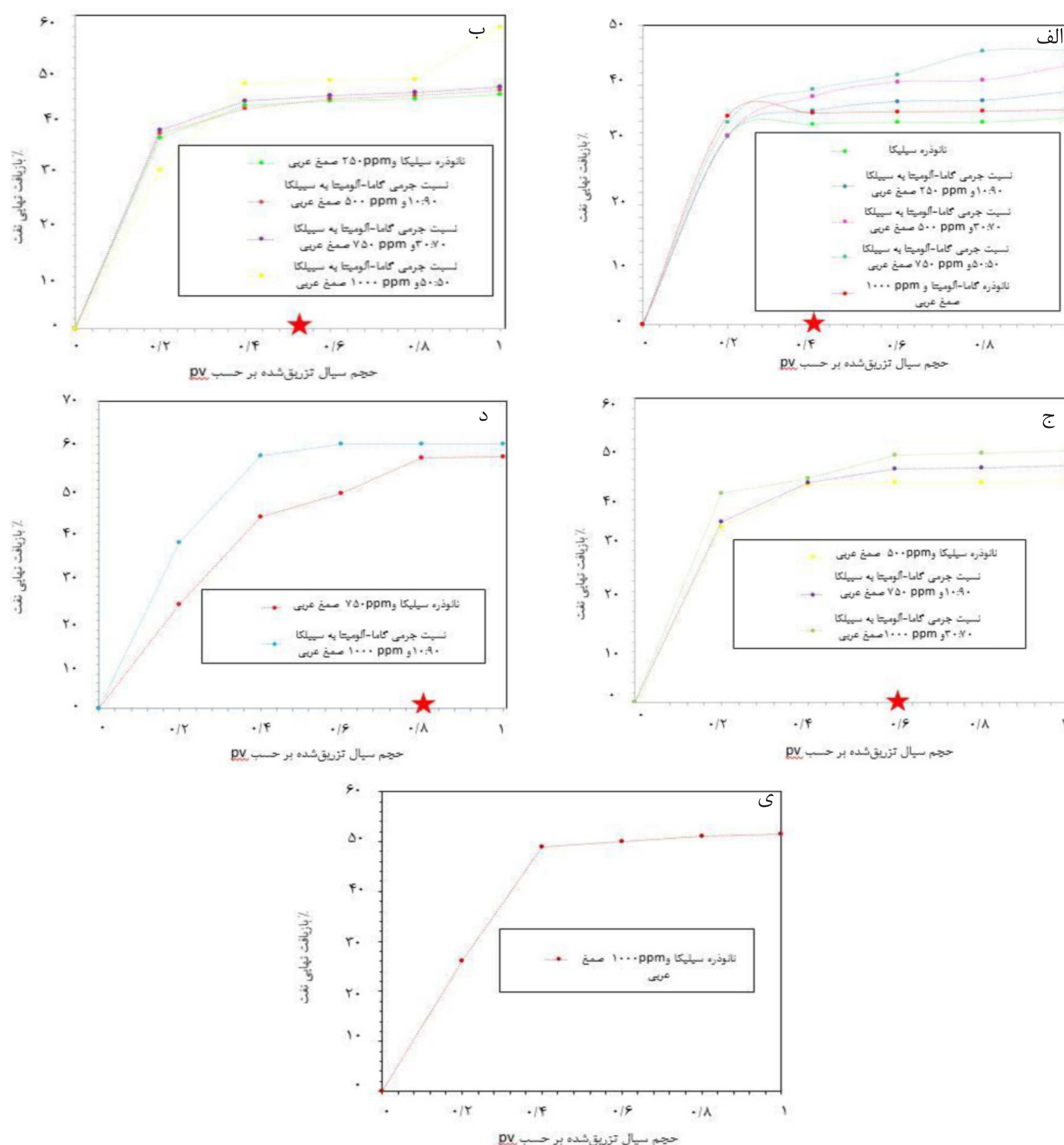
شکل ۴ نتایج به‌دست آمده از روش تاگوچی در بررسی پایداری نانوسیالات آماده شده

این بدان معناست که کاتیون‌های دو ظرفیتی مثل کلسیم می‌توانند در خنثی‌سازی بار منفی نانوذرات مؤثر باشند. از این‌رو نیروی جاذبه واندروالسی بین ذرات بزرگتر از نیروی دافعه الکترواستاتیک می‌شود و در نهایت باعث تجمع و بی‌ثباتی محلول‌ها می‌شود [۳۴]. همان‌طور که به‌خوبی در شکل ۴ نشان داده شده است، بیش‌ترین مدت زمان پایداری مربوط به نانوسیالاتی است که سیال پایه‌ی آن‌ها آب مقطر است. در میان نانوسیالات تهیه شده نانوذره سیلیکا بیشترین مدت زمان پایداری را دارد. نانوذرات سیلیکا دارای بار سطحی منفی در آب هستند. همچنین به‌دلیل حضور اکسیژن‌های موجود در آب، نیروهای دافعه الکترواستاتیک تأثیر نیروهای جاذبه را کاهش می‌دهند. نانوذره آلومینا نسبت به سیلیکا پایداری کمتر دارد و سریع‌تر در محلول‌های آب شور کلوخه می‌شود. کلوخه شدن سبب ایجاد توده ذرات و منجر به بسته شدن حفرات خواهد شد. دلیل این امر می‌تواند به خاطر تمایل آلومینا به تجمع باشد [۳۵]. یکی از دلایل تجمع نانوذرات می‌تواند اندازه آن‌ها باشد، نانوذرات با اندازه بزرگ‌تر سریع‌تر رسوب می‌کنند در حالی‌که نانوذرات با اندازه کوچک‌تر برای مدت طولانی‌تر در سیال‌پایه پراکنده باقی می‌مانند [۳۶]. نانوهیبریدها رفتار متفاوتی در آب‌های مقطر و آب‌های حاوی نمک از خود نشان می‌دهند. آنها در آب مقطر کاملاً آب‌دوست هستند و پایداری مناسبی دارند. در این پژوهش نانوهیبریدها با نسبت جرمی مختلف مدت زمان پایداری بیشتری در آب مقطر نسبت به سایر آب‌ها با شوری متفاوت دارند در حالی‌که نانوهیبریدها در آب‌های حاوی نمک تمایل به ایجاد رسوب دارند و پراکندگی مناسب نانوذرات حتی با هموژنایزر اولتراسونیک هم فراهم نمی‌شود. وجود یون‌های دو ظرفیتی مثل کلسیم و منیزیم در آب‌های شور باعث می‌شود که خواص دوخصلتی[۱] در نانوهیبریدها ایجاد شود [۳۵]. در شکل ۴ مشاهده می‌شود در بین نانوهیبریدها با نسبت‌های جرمی مختلف بیشترین مدت زمان پایداری برای نانوهیبرید با نسبت جرمی ۹۰:۱۰ و کمترین مدت زمان پایداری برای نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۵۰:۵۰ گزارش شد. همچنین نتایج به‌دست آمده در شکل ۴ از غلظت صمغ عربی نشان داد که افزایش غلظت صمغ عربی به معنای افزایش پایداری نانوسیالات ناست و مناسب‌ترین غلظت برای صمغ عربی ۲۵۰ ppm به‌دست آمد.

سیلاب‌زنی در میکرومدل شیشه‌ای شبه دوبعدی

در قسمت‌های مختلف شکل ۵ نشان داده شده است، که افزایش غلظت نمک می‌تواند به بهبودی بازیافت نهایی نفت منجر شود. اما نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد.

1. Amphiphilic



شـکل ۵ الـف) بازیافـت نهایـی نفـت بـرای نانوسـیالاتی کـه در آب مقطـر پایـداری مناسـبی دارنـد ب) بازیافـت نهایـی نفـت بـرای نانوسـیالاتی کـه در آب ده بـار رقیق‌شـده دریـا بـا شـوری ppm ۴۰۷۱ پایـداری مناسـبی دارنـد ج) بازیافـت نهایـی نفـت بـرای نانوسـیالاتی کـه در آب پنـج بـار رقیق‌شـده دریـا بـا شـوری ppm ۸۱۴۲ پایـداری مناسـبی دارنـد د) بازیافـت نهایـی نفـت بـرای نانوسـیالاتی کـه در آب دو بـار رقیق‌شـده دریـا بـا شـوری ppm ۲۰۴۰۰ پایـداری مناسـبی دارنـد ی) بازیافـت نهایـی نفـت بـرای نانوسـیالی کـه در آب دریـا بـا شـوری ppm ۴۰۷۱۰ پایـداری مناسـبی دارنـد

بهبـودی بازیافـت نفـت بـا افزایـش غلظـت نمک‌هـا یـک رونـد کامـلا صعـودی نیسـت و بیشـترین بازیافـت نهایـی نفـت در آب دو بـار رقیـق شـده بـرای نانوسـیال هیبریـد گـزارش شـد. بازیافـت نهایـی نفـت از رابطـه ۳ محاسـبه می‌شـود:

$$Recovery = \left(\frac{Soi - Sor}{Soi}\right) \quad (۳)$$

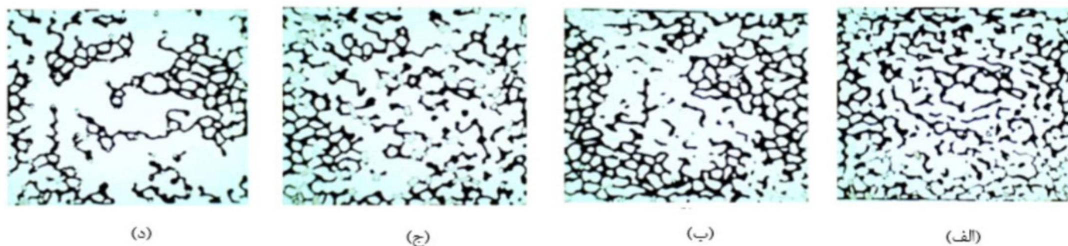
کـه در آن S_{oi} اشـباع اولیـه نفـت و S_{or} اشـباع نفـت باقی‌مانـده اسـت. سـیلاب‌زنی صمـغ عربـی باعـث بهبـودی بازیافـت نهایـی نفـت به‌طـور میانگیـن تـا ٪۴/۶ نسـبت بـه سـیلاب‌زنی بـا آب می‌شـود.

صمغ عربی دارای ظرفیت کاهش کشش بین سطحی آب نمک و نفت است که این توانایی به‌خاطر مهاجرت آن به سطح مشترک نفت و آب است که در آن زنجیره پلی‌پپتیدی آب‌گریز صمغ عربی با نفت و واحد آرابینوگالاکتان[1] آب‌دوست صمغ عربی با آب واکنش می‌دهد افزودن صمغ عربی به نانوذره سیلیکا و آلومینا به‌ترتیب باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت ۱۴/۴٪ و ۲۰/۹٪ می‌شود [۲۶]. به‌طور کلی نانوذرات با کمک چهار ساز و کار اصلی در فرآیندهای ازدیاد برداشت نقش ایفا می‌کنند. این چهار ساز و کار شامل فشار جداسازی، تغییر ترشوندگی، کاهش‌کشش بین سطحی و کنترل ویسکوزیته هستند [۱۹، ۳۷]. در واقع پس از سیلاب‌زنی نانوذرات، فشار مویینگی به‌عنوان یک مانع در برابر جابه‌جایی نفت عمل می‌کند، اما اثر منفی آن به‌خاطر تأثیر نانوذرات بر ترشوندگی کاهش یافته است. در نتیجه نانوذرات توانایی خوبی جهت تغییر ترشوندگی سطوح نفت‌دوست به آب‌دوست دارند. علاوه‌بر این قرارگرفتن نانوذرات همراه با آب نمک رقیق‌شده باعث کاهش زاویه‌ی تماس می شود تا در نهایت منجر به تغییر ترشوندگی سطح سنگ شود [۲۹]. نانوذرات در حضور آب شور، سنگ و نفت تمایل دارند در یک منطقه فاز ناپیوسته ایجاد کنند و با تشکیل ساختاری مثلثی شکل[2] بر سطح سنگ فشار وارد کنند. نانوذرات با اعمال فشار بیشتر در این ناحیه در نهایت باعث جداسازی مولکول نفت از سطح سنگ می‌شوند. از طرفی دیگر، نیروهای الکترواستاتیک در بین نانوذرات با اندازه‌های کوچک‌تر بیشتر است. علاوه‌بر این حرکات براونی نانوذرات به ایجاد شدن فشار جداسازی بزرگتر کمک می‌کند [۳۸-۳۹].کاهش کشش بین سطحی از روش افزودن ماده فعال‌سطحی به نانوذرات امکان‌پذیر است .عملکرد مواد فعال‌سطحی به گونه‌ای است که به‌خاطر سر آب‌دوست و دم آب‌گریزشان در سطح مشترک جذب می‌شوند. از طرفی دیگر، حضور نانوذرات در کنار آب نمک و نفت سبب می‌شود نانوذرات ساختاری را تشکیل دهند و با حذف بخش‌هایی از ناحیه مشترک سیال- سیال که از نظر انرژی نامطلوب است انرژی آزاد کلی سطح و سطح تماس آب و نفت را کاهش‌دهند، تا در نهایت کشش بین سطحی کاهش یابد [۳۹]. هنگامی‌که سیال‌پایه آب مقطر باشد همان‌طور که در شکل ۵ الف مشاهده می‌شود زمان رخنه[3] پس از ۰/۴ برابر حجم حفرات (PV) رخ می‌دهد که با علامت ستاره (*) نشان داده شده است. نانوذره سیلیکا پس از تزریق یک برابر حجم حفرات کمترین مقدار بازیافت نهایی و برابر با ۳۴/۵٪ را دارد، بعد از آن نانوذره گاما-آلومینا بازیافت نهایی برابر با ۳۵/۸۹٪ را دارا است. در ادامه بازیافت نهایی برای نانوهیبریدهای گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت‌های جرمی ۹۰:۱۰، ۷۰:۳۰ و ۵۰:۵۰ همراه با غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ ppm صمغ عربی به‌ترتیب برابر با ۳۸/۹۲٪، ۴۳/۲٪ و ۴۵/۸۵٪ گزارش شد. در آزمون‌های سیلاب‌زنی، اثر هم‌افزایی هنگام تزریق نانوسیالات هیبرید کاملاً مشهود است و بازیافت نهایی در نانوهیبریدها بیشتر از نانوسیالات واحد است. در واقع نانوهیبریدها با جابه‌جایی مقادیر بیشتری از نفت باقی‌مانده، برداشت نفت را به‌میزان مطلوبی افزایش می‌دهند. در شکل ۵- الف به‌خوبی دیده می‌شود که نانوذره گاما- آلومینا در مقایسه با نانوذره سیلیکا بازیافت نهایی را به‌میزان بیشتری افزایش می‌دهد. نانوذره گاما- آلومینا به‌دلیل کاهش نیروهای موینه قادر است که ویسکوزیته نفت را در هر دمایی کاهش دهد. از همین جهت نانوذره آلومینا برای مخازن با نفت سنگین توصیه می‌شود [۴۰]. بر طبق نتایج نوروزی و همکاران نانوذره گاما-آلومینا به‌خاطر کاهش کشش بین سطحی و همچنین کاهش ویسکوزیته باعث بهبودی بازیافت نهایی نفت می‌شود [۴۱].

1. Arabinogalactan
2. Wedge-like Structure
3. Break Through

نتایج گویای این مطلب است که افزایش غلظت نمک‌ها منجر به تعویق افتادن زمان رخنه می‌شود. در شکل ۵- ب دیده می‌شود زمان رخنه هنگامی‌که سیال پایه آب با شوری ۴۰۷۱ ppm باشد، در ۰/۵ برابر حجم حفرات رخ می‌دهد که با علامت ستاره (*) نشان داده شده است. بازیافت نهایی برای نانوذره سیلیکا همراه با ۲۵۰ ppm صمغ‌عربی بعد از تزریق یک برابر حجم حفرات برابر با ۴۵٪ گزارش شد. بازیافت نهایی برای نانوهیبریدها با نسبت جرمی ۱۰:۹۰، ۳۰:۷۰ و ۵۰:۵۰ به‌همراه ۵۰۰، ۷۵۰ و ppm ۱۰۰۰ صمغ‌عربی به‌ترتیب ۴۵/۷۵٪، ۴۶/۲۸٪ و ۵۷/۷۵٪ گزارش شد. حضور نانوذرات اصلاح شده با صمغ عربی می‌تواند باعث کاهش کشش بین‌سطحی بین نفت خام و نانوسیالات جابه‌جا کننده شود، که یکی از مؤثرترین عوامل برای موفقیت ازدیاد برداشت نفت کاهش کشش بین‌سطحی است. جذب نانوذرات اصلاح شده با صمغ عربی در سطح مشترک نفت و آب نمک به‌خاطر گروه‌های عاملی آب‌دوست و آب‌گریز نانوذرات اصلاح شده صورت می‌گیرد و باعث می‌شود که نانوذرات اصلاح‌شده مانند یک ماده فعال‌سطحی دو خصلتی عمل کنند. در نهایت گروه‌های عاملی نانوذرات اصلاح‌شده یک لایه اضافی در سطح مشترک آب نمک و نفت ایجاد می‌کنند تا کشش بین‌سطحی کاهش یابد [۴۲]. صمغ عربی و رقیق‌سازی آب شور با اثر هم‌افزایی در به تعویق افتادن زمان رخنه تأثیرگذار هستند. از طرفی دیگر، افزایش ویسکوزیته منجر به کاهش تحرک سیال جابه‌جاکننده (نانوسیالات) نسبت به سیال جابه‌جاشونده (نفت) می‌شود که در نتیجه می‌تواند باعث جابه‌جایی یکنواختی در شبکه‌ای از حفرات گردد [۲۹]. بر طبق تئوری باکلی و لورت کاهش تحرک‌پذیری سیال جابه‌جاکننده منجر به تأخیر در زمان رخنه می‌شود [۴۳]. علاوه‌بر این، افزودن نانوذرات اصلاح شده با صمغ عربی به آب شور باعث افزایش ویسکوزیته سیال تزریقی می‌شود که باعث تأخیر در زمان رخنه می‌شود.

بر طبق نتایج حمیدی و همکاران سیلاب‌زنی نانو ذرات اصلاح شده با صمغ عربی توانایی زیادی در جاروب کردن نفت در مقایسه با سیلاب‌زنی آب دارد و با افزایش بازیافت نهایی همراه است. آنان افزایش بازیافت نهایی نفت را به‌خاطر توانایی نانوذرات اصلاح‌شده برای کاهش کشش بین سطحی بین نفت خام و محلول‌های نانوسیال بیان کردند که در نهایت باعث می‌شود فشارمویینگی در داخل منافذ کاهش یابد. همچنین، نانوسیالات اصلاح شده که برروی دیواره‌های منافذ قرار می‌گیرند این توانایی را دارند که در طول تزریقشان ترشوندگی سطح منافذ را به آب‌دوست قوی تغییر دهند [۴۲]. در شکل ۵- ج مشاهده می‌شود زمان رخنه، هنگامی‌که سیال پایه آب با شوری ۸۱۴۲ ppm باشد در ۰/۶ برابر حجم حفرات رخ می‌دهد که با علامت ستاره (*) نشان داده شده است. بازیافت نهایی برای نانوذره سیلیکا همراه با ۵۰۰ ppm صمغ‌عربی برابر با ۴۳/۸٪ و برای نانوهیبرید گاما- آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۱۰:۹۰و۳۰:۷۰ همراه با ۷۵۰ و ۱۰۰۰ ppm صمغ عربی به‌ترتیب برابر با ۴۶/۷۷٪ و ۴۹/۶۸٪ گزارش شد. در شکل ۵- د مشاهده می‌شود زمان رخنه وقتی‌که شوری سیال‌پایه برابر با ۲۰۴۰۰ ppm باشد، در ۰/۸ برابر حجم حفرات رخ می‌دهد که با علامت ستاره (*) نشان داده شده است. بازیافت نهایی برای نانوذره سیلیکا با ppm ۷۵۰ صمغ‌عربی برابر با ۵۷/۴٪ و برای نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۱۰:۹۰ همراه با ۱۰۰۰ ppm صمغ عربی برابر با۶۰/۳۶٪ به‌دست آمد. در شکل ۵- ی مشاهده می‌شود که بازیافت نهایی برای نانوذره سیلیکا در آب شور دریا همراه با ۱۰۰۰ ppm صمغ عربی برابر با ۵۱/۵۳٪ گزارش شد. شکل ۶ تصاویر تزریق نانوسیالات مختلف در میکرومدل شیشه‌ای نفت‌دوست شده، پس از تزریق یک برابر حجم حفرات را برای محاسبه بازیافت نهایی نفت نشان می‌دهد. تصاویر شکل ۶ به‌خوبی نشان می‌دهد.



شکل ۶ تصاویر مربوط به بازیافت نهایی نانوسیالات مختلف پس از تزریق یک برابر حجم حفرات، الف) نانوذره سیلیکا پراکنده شده در آب مقطر بدون صمغ عربی، ب) نانوذره گاما-آلومینا پراکنده شده درآب مقطر با ppm ۱۰۰۰ صمغ عربی، ج) نانو هیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۳۰:۷۰ پراکنده شده در آب ۵ بار رقیق‌شده دریا با ppm ۱۰۰۰ صمغ عربی و د) نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۱۰:۹۰ پراکنده شده در آب ۲ بار رقیق‌شده دریا با ppm ۱۰۰۰ صمغ عربی

که کمترین بازیافت نهایی در قسمت (الف) مربوط به نانوذره سیلیکا پراکنده در آب مقطر بدون صمغ عربی و بیشترین بازیافت نهایی در قسمت (د) مربوط به نانوهیبرید گاما-آلومینا به سیلیکا با نسبت جرمی ۱۰:۹۰ در آب ۲ بار رقیق‌شده دریا با ppm ۱۰۰۰ صمغ عربی است. در قسمت (د) اثر هم‌افزایی نانوهیبریدهای اصلاح شده با صمغ عربی در حضور آب نمک به‌وضوح قابل رؤیت است که باعث جاروب شدن مقادیر نفت بیشتری شده است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله تلاش شد تا به دو موضوع پایداری نانوسیالات به کمک صمغ عربی و تاثیر نانوسیالات بر ازدیاد برداشت نفت در آب کم شور پرداخته شود. مهم‌ترین نتایج به‌دست آمده از این تحقیق انجام شده به شرح زیر است:

• صمغ عربی در بهبودی پایداری نانوذرات واحد و نانو هیبریدها کاملا موثر است، غلظت بهینه صمغ عربی برای نانوسیالات آماده شده ppm ۲۵۰ دست آمد.

• هرچه شوری سیال پایه افزایش یابد نانوسیال واحد و نانوهیبرید ناپایدارتر می‌شود. بیشترین پایداری مربوط به نانوذره واحد سیلیکا، هنگامی‌که سیال پایه آب مقطر و بدون استفاده از صمغ عربی است، مدت زمان پایداری آن ۶۲ روز و ۱۴ساعت گزارش شد. کمترین پایداری مربوط به نانوهیبرید سیلیکا و آلومینا با نسبت جرمی ۵۰:۵۰ بدون استفاده از صمغ عربی، هنگامی‌که سیال پایه دارای شوری ppm ۸۱۴۲ باشد و مدت زمان پایداری آن ۲ min است.

• بیشترین مدت زمان پایداری برای نانوهیبریدهای گاما-آلومینا و سیلیکا به‌ترتیب برای نانوهیبرید با نسبت جرمی ۱۰:۹۰ سپس نانوهیبرید با نسبت جرمی ۳۰:۷۰ و در نهایت نانوهیبرید با نسبت جرمی ۵۰:۵۰ به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده نشان داد با افزایش غلظت نانوذره گاما-آلومینا به سیلیکا مدت زمان پایداری نانوهیبرید کمتر می‌شود.

• بیش‌ترین میزان بازیافت نهایی را نانوهیبرید گاما-آلومینا و سیلیکا با نسبت جرمی ۱۰:۹۰، شوری دو بار رقیق‌شده آب دریا (ppm ۲۰۴۰۰)، همراه با ppm ۱۰۰۰ صمغ عربی برابر با ۶۰/۳۶٪ دارد. کم‌ترین بازیافت نهایی مربوط به نانوذره سیلیکا بدون استفاده از صمغ عربی هنگامی‌که سیال پایه آب مقطر باشد برابر با ۳۴/۵٪ گزارش شد.

• افزایش شوری سیال پایه باعث به تعویق افتادن زمان رخنه شده و باعث افزایش بازیافت نهایی نفت می‌گردد که دلیل آن می‌تواند به‌خاطر حضور یون‌های چند ظرفیتی باشد که باعث می‌شوند نانوذرات بیشتر به دیواره‌های منافذ جذب شوند.

مراجع

[1]. Rashid, S., Mousapour, M. S., Ayatollahi, S., Vossoughi, M., & Beigy, A. H. (2015). Wettability alteration in carbonates during “Smart Waterflood”: Underlying mechanisms and the effect of individual ions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 487, 142-153, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.067.

[2]. Zhang, P., Tweheyo, M. T., & Austad, T. (2007). Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, and SO_4^{2-}, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301(1-3), 199-208, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.058.
[3]. Lager, A., Webb, K. J., Collins, I. R., & Richmond, D. M. (2008, April). LoSal™ enhanced oil recovery: evidence of enhanced oil recovery at the reservoir scale. In SPE Improved Oil Recovery Conference? (pp. SPE-113976). SPE, doi.org/10.2118/113976-MS.
[4]. Austad, T., RezaeiDoust, A., & Puntervold, T. (2010). Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs. In SPE Improved Oil Recovery Conference?, SPE-129767, doi.org/10.2118/129767-MS.
[5]. Al-Attar, H. H., Mahmoud, M. Y., Zekri, A. Y., Almehaideb, R. A., & Ghannam, M. T. (2013, June). Low salinity flooding in a selected carbonate reservoir: experimental approach. In SPE Europec featured at EAGE Conference and Exhibition?, SPE-164788, doi.org/10.2118/164788-MS.
[6]. Tetteh, J. T., Rankey, E., & Barati, R. (2017, October). Low salinity waterflooding effect: Crude oil/brine interactions as a recovery mechanism in carbonate rocks, In Offshore Technology Conference Brasil, doi.org/10.4043/28023-MS.
[7]. J. Wang, H. Song, and Y. Wang, (2020) Investigation on the micro-flow mechanism of enhanced oil recovery by low-salinity water flooding in carbonate reservoir,» Fuel, 266, 117156, doi.org/10.4043/28023-MS.
[8]. Septiadi, W. N., Trisnadewi, I. A. N. T., Putra, N., & Setyawan, I. (2018). Synthesis of hybrid nanofluid with two-step method,(2018) E3S Web of Conferences, 67, doi: 10.1051/e3sconf/20186703057.
[9]. Hendraningrat, L., & Torsæter, O. (2015). Metal oxide-based nanoparticles: revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems, Applied Nanoscience, 5, 181-199, doi.org/10.1007/s13204-014-0305-6.
[10]. Mahmoudi, S., Jafari, A., & Javadian, S. (2019). Temperature effect on performance of nanoparticle/surfactant flooding in enhanced heavy oil recovery, Petroleum Science, 16, 1387-1402, doi.org/10.1007/s12182-019-00364-6.
[11]. Yu, W., & Xie, H. (2012). A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. Journal of nanomaterials, 1-17, doi.org/10.1155/2012/435873.
[12]. Mukherjee, S., & Paria, S. (2013). Preparation and stability of nanofluids-a review, IOSR Journal of Mechanical and civil engineering, 9(2), 63-69, doi: 10.9790/1684-0926369.
[13]. Bahari, N. M., Che Mohamed Hussein, S. N., & Othman, N. H. (2021). Synthesis of Al_2O_3–SiO_2/water hybrid nanofluids and effects of surfactant toward dispersion and stability, Particulate Science and Technology, 39(7), 844-858, doi.org/10.1080/02726351.2020.1838015.
[14]. Jarrahian, K., Seiedi, O., Sheykhan, M., Sefti, M. V., & Ayatollahi, S. (2012). Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: a mechanistic study, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 410, 1-10, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.007.
[15]. Karimi, M., Al-Maamari, R. S., Ayatollahi, S., & Mehranbod, N. (2016). Wettability alteration and oil recovery by spontaneous imbibition of low salinity brine into carbonates: Impact of Mg^{2+}, SO_4^{2-} and cationic surfactant, Journal of Petroleum Science and Engineering, 147, 560-569, doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.015.
[16]. Ahmadi, S., Hosseini, M., Tangestani, E., Mousavi, S. E., & Niazi, M. (2020). Wettability alteration and oil recovery by spontaneous imbibition of smart water and surfactants into carbonates. Petroleum Science, 17, 712-721, doi.org/10.1007/s12182-019-00412-1.
[17]. Maghzi, A., Mohammadi, S., Ghazanfari, M. H., Kharrat, R., & Masihi, M. (2012). Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation, Experimental Thermal and Fluid Science, 40, 168-176, doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.03.004.
[18]. Salem Ragab, A. M., & Hannora, A. E. (2015, October). A Comparative investigation of nano particle effects for improved oil recovery–experimental work, In SPE Kuwait oil and gas show and conference. OnePetro, doi.org/10.2118/175395-MS.
[19]. Rostami, P., Sharifi, M., Aminshahidy, B., & Fahimpour, J. (2019). Enhanced oil recovery using silica nanoparticles in the presence of salts for wettability alteration. Journal of Dispersion Science and Technology, doi.org/10.1080/01932691.2019.1583575.
[20]. Ismail, H., Sulaiman, M. Z., & Aizzat, M. A. H. (2020, April). Qualitative investigations on the stability of Al_2O_3-SiO_2 hybrid water-based nanofluids. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 788, (1). 012091, IOP Publishing, doi: 10.1088/1757-899X/788/1/012091.
[21]. Ansari, H., Riazi, M., & Sabbaghi, S. (2018). An Experimental Investigation of Wettability Alteration of Carbonated Rock Using Alpha-Alumina Nanofluid, Journal of Petroleum Research, 28(97-5), 47-58, DOI: 10.22078/pr.2018.3098.2460.
[22]. Pourafshary, P., & Moradpour, N. (2019). Hybrid EOR methods utilizing low-salinity water, Enhanc. Oil Recovery Process, New Technol, 8, 25.

[23] N. K. Renuka, A. V. Shijina, and A. K. Praveen, Mesoporous γ-alumina nanoparticles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency, Materials Letters, Vol. 82, pp. 42-44, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.043.
[24]. F.Yu, H. Jiang, F.Xu, Zh. Fan, H. Su, J. Li,(2019) New insights into flow physics in the EOR process based on 2.5D reservoir micromodels, Journal of Petroleum Science and Engineering.
[25]. Dror, Y., Cohen, Y., & Yerushalmi-Rozen, R. (2006). Structure of gum arabic in aqueous solution, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 44(22), 3265-3271, doi.org/10.1002/polb.20970.
[26]. Sowunmi, A. O., Efeovbokhan, V. E., Orodu, O. D., & Oni, B. A. (2022). Polyelectrolyte–nanocomposite for enhanced oil recovery: influence of nanoparticle on rheology, oil recovery and formation damage, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 12(2), 493-506., doi: 10.1007/s13202-021-01358-0.
[27]. Kshirsagar, D. P., & Venkatesh, M. A. (2021). A review on hybrid nanofluids for engineering applications, Materials Today: Proceedings, 44, 744-755, doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.637.
[28]. Hendraningrat, L., & Torsaeter, O. (2014, March). Unlocking the potential of metal oxides nanoparticles to enhance the oil recovery, In Offshore Technology Conference Asia, OTC-24696, OTC, doi.org/10.4043/24696-MS.
[29]. Dehaghani, A. H. S., & Daneshfar, R. (2019). How much would silica nanoparticles enhance the performance of low-salinity water flooding?, Petroleum Science, 16, 591-605, doi.org/10.1007/s12182-019-0304-z.
[30]. Daneshvar, N., Khataee, A. R., Rasoulifard, M. H., & Pourhassan, M. (2007). Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method, Journal of Hazardous Materials, 143(1-2), 214-219, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.016.
[31]. Mahpishanian, A. M., Shahverdi, H., Simjoo, M., & Zaeri, M. R. (2021). Experimental Investigation of Nano Silica on Wettability Alteration and Enhanced Oil Recovery from Carbonate Reservoir Using Low Salinity Water. Journal of Petroleum Research, 30(99-6), 3-20, doi: 10.22078/pr.2020.4187.2897.
[32]. Mofrad, S. K., & Dehaghani, A. H. S. (2020). An experimental investigation into enhancing oil recovery using smart water combined with anionic and cationic surfactants in carbonate reservoir, Energy Reports, 6, 543-549, doi.org/10.1016/j.egyr.2020.02.034.
[33]. Zhang, H., Shan, G., Liu, H., & Xing, J. (2007). Surface modification of γ-Al_2O_3 nano-particles with gum arabic and its applications in adsorption and biodesulfurization. Surface and Coatings Technology, 201(16-17), 6917-6921, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.043.
[34]. Bornaee, A. H., Manteghian, M., Rashidi, A., Alaei, M., & Ershadi, M. (2014). Oil-in-water Pickering emulsions stabilized with functionalized multi-walled carbon nanotube/silica nanohybrids in the presence of high concentrations of cations in water, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(4), 1720-1726, doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.022.
[35]. Habibi, S., Jafari, A., & Fakhroueian, Z. (2020). Wettability alteration analysis of smart water/novel functionalized nanocomposites for enhanced oil recovery. Petroleum Science, 17, 1318-1328, doi: 10.1007/s12182-020-00436-y.
[36]. Gallego, A., Cacua, K., Herrera, B., Cabaleiro, D., Piñeiro, M. M., & Lugo, L. (2020). Experimental evaluation of the effect in the stability and thermophysical properties of water-Al_2O_3 based nanofluids using SDBS as dispersant agent, Advanced Powder Technology, 31(2), 560-570, doi.org/10.1016/j.apt.2019.11.012.
[37]. Hou, B., Jia, R., Fu, M., Wang, Y., Jiang, C., Yang, B., & Huang, Y. (2019). Wettability alteration of oil-wet carbonate surface induced by self-dispersing silica nanoparticles: Mechanism and monovalent metal ion's effect, Journal of Molecular Liquids, 294, 111601, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111601.
[38]. Wasan, D., Nikolov, A., & Kondiparty, K. (2011). The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 16(4), 344-349, doi.org/10.1016/j.cocis.2011.02.001.
[39]. Rashid, F. (2021). Experimental investigation of the effect of nanoparticles and polymer on interfacial tension between oil and water during Enhanced Oil Recovery (EOR) (Doctoral dissertation, University of Salford (United Kingdom).
[40]. Arain, Z. U. A. (2020). Influence of silica nanoparticles on the surface properties of carbonate reservoirs (Doctoral dissertation, Curtin University), hdl.handle.net/20.500.11937/81266.
[41]. Nowrouzi, I., Manshad, A. K., & Mohammadi, A. H. (2020). Effects of TiO_2, MgO and γ-Al_2O_3 nano-particles on wettability alteration and oil production under carbonated nano-fluid imbibition in carbonate oil reservoirs. Fuel, 259, 116110, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116110.
[42]. Hamdi, S. S., Al-Kayiem, H. H., & Muhsan, A. S. (2020). Natural polymer non-covalently grafted graphene nanoplatelets for improved oil recovery process: A micromodel evaluation. Journal of Molecular Liquids, 310, 113076., doi: 10.1016/j.molliq.2020.113076.
[43]. Buckley, S. E., & Leverett, M. (1942). Mechanism of fluid displacement in sands. Transactions of the AIME, 146(01), 107-116, doi.org/10.2118/942107-G.

کشش سطحی و کف‌زایی نانوسیال آب، متیل‌دی‌اتانول‌آمین و $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$

مهدی وحیدی[۱*]، علیمراد رشیدی[۲] و احمد توسلی[۳]
۱- پژوهشکده توسعه فن‌آوری‌های فرآورش و انتقال گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۲- مرکز تحقیقات نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۳- گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۹

چکیده

در پژوهش حاضر، رفتار کف‌زایی و کشش سطحی محلول آبی متیل‌دی‌اتانول‌آمین (MDEA) در حضور چارچوب فلز آلی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ مورد بررسی قرار گرفت. حجم کف و پایداری کف محلول حاوی نانوسیال MDEA و $MDEA + UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ اندازه‌گیری شد و اثر $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ اضافه شده به محلول MDEA بر حجم کف و پایداری کف مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در دماهای K ۳۱۳/۱۵، K ۳۲۳/۱۵ و K ۳۳۳/۱۵ و فشار اتمسفر انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن wt.% ۰/۱ $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ به محلول wt.% ۴۰ MDEA باعث کاهش حجم کف تا ۲۵٪ و پایداری کف تا ۴۷٪ می‌گردد. علاوه‌بر این، اثر افزودن $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ به محلول MDEA بر کشش سطحی توسط دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی LAUDA مدل TD3 مورد بررسی قرار گرفت که از روش حلقه Du Noüy استفاده می‌کند. نتایج این مطالعه نشان داد که افزودن ٪۰/۱ $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ به محلول wt.% ۴۰ MDEA، ٪۰/۸ کشش سطحی محلول را افزایش می‌دهد. یک مدل مناسب برای بررسی ویژگی کف استفاده شد و نشان داد که با افزایش دما به صورت خطی تشکیل کف کاهش می‌یابد. مدل کف با موفقیت توسعه یافته و برروی داده‌های تجربی برازش شد و R^2 و حداکثر خطا به‌ترتیب ٪۰/۹۹۵۷ و ٪۱۲ به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: کشش سطحی، متیل دی اتانول آمین، نانوسیال، کف، $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$

مقدمه

کَف، پراکندگی گاز در مایع است به‌صورتی‌که بخش اعظم محیط را گاز تشکیل‌داده و مایع به‌صورت لایه‌های بسیار نازکی میان حباب‌های گاز قرار گرفته باشد. اگر ورود گاز به مایع سریع‌تر از جداسازی فازها باشد، کف تشکیل می‌گردد و اگر زمان تشکیل و شکستن کف برابر باشد، سیستم دارای کف پایدار است. در صنایع پالایش گاز، محلول‌های آلکانول‌آمین به‌طور گسترده‌ای برای حذف گازهای اسیدی از جریان‌های گاز و گازهای دودکش استفاده شده‌اند. کف نقش مهمی در مشکلات جدی در صنایع پالایشی دارای آمین مانند از دست دادن حلال و کاهش ظرفیت جذب گاز، کاهش راندمان انتقال جرم در سیستم‌های تصفیه گاز و افزایش هزینه‌های عملیاتی دارد [۳-۱].

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی vahidim@ripi.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4962.3212)

بنابرایــن تشــکیل کــف در صنایــع شیرین‌ســازی گاز بایـد کنتـرل شـود. دمـا، فشـار، کشـش سـطحی مایـع، ذرات ریــز، مــواد شــیمیایی مختلــف، ترکیــب گاز و مایـع از پارامترهـای مؤثـر در تشـکیل کـف هسـتند [۴ و ۵]. اولیـن اقـدام بـرای کاهـش کـف، افـزودن مـاده شـیمیایی به‌عنـوان ضـد کـف بـه محلول‌هـای آمیـن اسـت [۶ و ۷]. ایـن مـواد، معمـولاً تمایـل دارنـد کـه بـه سـمت سـطح بیـن مایـع و گاز حرکـت کننـد و کـف را از بیـن ببرنـد کـه ایـن عمـل باعـث ترکیـدن حباب‌هـای گاز و از بیـن رفتـن سـطح کـف می‌شـود. به‌عبـارت دیگـر، یـک ذره هیدروفـوب (آبگریـز) کـه همـان ذرات ضدکـف اسـت، در مایـع لامـلا یـا دیـواره کـف، کـه هیدروفیـل یـا آبدوسـت می‌باشـد بـه عنـوان یـک ذره خارجـی، بـه ناپایدارسـازی کـف، از طریـق کاهـش نیروهـای چسـبندگی کمـک می‌کنـد [۸]. مـک کارتـی و تربـل تمایـل بـه کـف دی اتانـول آمیـن (DEA) را در حضـور اسـیدهای کربوکسـیلیک بررسـی کردنـد و دریافتنـد کـه اسـیدهای کربوکسـیلیک بـا بیـش از پنـج کربـن می‌تواننـد تمایـل بـه کـف مایـع را افزایـش دهنـد [۹]. تیتاکامـول و واواب پارامترهـای فرآینـدی را بـرروی تمایـل بـه کـف مونواتانول‌آمیـن (MEA)، متیل‌دی‌اتانول‌آمیـن (MDEA) و ۲-آمینـو-۲-متیل‌پروپانـول (AMP) مطالعـه کردنـد و نشـان دادنـد کـه افـزودن بازدارنـده خوردگـی و تشـکیل ترکیبـات تخریـب در محیـط مایـع باعـث افزایـش تمایـل بـه کـف تـا ۲۳٪ می‌شـود [۱۰]. چـن و همـکاران اثـر افـزودن پیپرازیـن بـه محلـول MEA را مطالعـه کردنـد و بـه ایـن نتیجـه رسـیدند کـه افـزودن پیپرازیـن تمایـل بـه کـف مایـع را افزایـش می‌دهـد [۱۱]. الحسـینات و همـکاران پایـداری و تمایـل کـف در محلـول MDEA در حضـور محصـولات تجزیـه را بررسـی کردنـد و نشـان دادنـد کـه تشـکیل محصـولات تجزیـه می‌توانـد تمایـل بـه کـف محلول‌هـای MDEA را افزایـش دهـد [۱۲]. سدرانسـک کمبـل و همـکاران کـف کـردن حـلال هـای آمیـن بارگـذاری شـده بـا CO_2 کـه تحـت شـرایط عریان‌سـاز از نظـر حرارتـی تجزیـه می‌شـوند را بررسـی کردنـد و دریافتنـد کـه تخریـب حرارتـی محلول‌هـای آمیـن باعـث افزایـش کـف در مقایسـه بـا محلول‌هـای تجزیـه نشـده می‌شـود [۱۳]. مشـخص شـده اسـت کـه آمین‌هـای خالـص تمایلـی بـه تشـکیل کـف ندارنـد و برخـی از اجـزاء بایـد در محلول‌هـای آمینـی وجـود داشـته باشـند تـا کـف پایـدار داشـته باشـند [۱۳].

کشـش سـطحی (γ) بـه مـوازات نیـروی سـطحی عمـل می‌کنـد تـا از هـر گونـه تـلاش بـرای انبسـاط سـطح جلوگیـری کنـد. مولکول‌هـای مایـع بـرای انبسـاط سـطح بایـد از داخـل مایـع بـه سـطح منتقـل شـوند. در داخـل مایـع نیروهایـی ماننـد پیونـد هیدروژنـی و اثـرات دوقطبـی وجـود دارد کـه مولکول‌هـا نیـاز بـه غلبـه بـر آنهـا دارنـد. یـک مایـع غیرقطبـی پیونـد هیدروژنـی پایینـی دارد و بنابرایـن بـرای گسـترش سـطح خـود بـه انـرژی کمـی نیـاز دارد و بنابرایـن کشـش سـطحی کمـی داشـته و تمایـل بـه کـف کـردن دارد. از سـوی دیگـر، محلول‌هـای آبـی قطبـی آلکانول‌آمیـن کشـش سـطحی بالایـی دارنـد و تمایـل کمـی بـه کـف کـردن دارنـد.

در سـینی‌های بـرج جـذب در پالایشـگاه‌های گاز مقـداری کـف وجـود دارد. ایـن کف‌هـا پایـدار نیسـتند و طبیعـی هسـتند. امـا وجـود کـف پایـدار یـک مشـکل اسـت. ایـن مشـکل شـامل افزایـش افـت فشـار و افزایـش ناگهانـی فشـار بـرج جـذب اسـت. پژوهـش حاضـر برروی خصوصیـات کـف و کشـش سـطحی نانوسـیال متشـکل از UiO-66 کـه دارای عامـل آمینـی بـوده و محلـول MDEA می‌باشـد. کاربـرد نتایـج حاصـل از کار حاضـر، در صنایـع پالایـش گاز و صنایعـی کـه از حلال‌هـای آمینـی از قبیـل MDEA اسـتفاده می‌کننـد، می‌باشـد. بـه عبـارت دیگـر، از آنجائی‌کـه همـواره کـف در ایـن سیسـتم‌ها باعـث بـروز مشـکلات فرآینـدی شـده و افزایـش هزینه‌هـای عملیاتـی را سـبب می‌گـردد، بنابرایـن، شـناخت بیشـتر از کـف و عوامـل بـروز آن می‌توانـد باعـث کنتـرل بیشـتر سیسـتم و در نتیجـه حفـظ عملکـرد مطلـوب واحد شـود. بـر ایـن اسـاس، مدل‌سـازی کـف حاصلـه، می‌توانـد کمـک مفیـدی در ارزیابـی سیسـتم تحـت کنتـرل به‌دسـت دهـد.

از این‌رو، در کار حاضر به اندازه‌گیری و مدل‌سازی کف و کشش سطحی نانوسیال و نیز اثر ذرات نانو بر آنها پرداخته شده و نتایج مدل‌سازی با نتایج تجربی مقایسه شده است. در این کار، مدل کف براساس نظریه پیلون [۲۴] برای استفاده در فرآیند شیرین‌سازی گاز توسعه داده شده است. در این مدل باید سه عدد بدون بعد عدد موییینگی[1]، Ca، عدد فرود[2]، Fr، و عدد رینولدز[3]، Re برای تخمین K (ثابت مدل پیلون[4]) به‌دست آورده شود. علاوه‌بر این، از مدل بیکرمن [۱۸] برای نشان دادن رابطه سرعت گاز سطحی N_2 و تشکیل کف استفاده شده.

تجربی

مواد شیمیایی مورد نیاز

همه مواد بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. یک حمام آب اولتراسونیک (FUNGILAB، مدل UA10MFD) برای گازز‌دایی از آب دیونیزه در K ۳۵۳/۱۵ و فرکانس ۴۰ کیلوهرتز برای حدود نیم ساعت قبل از شروع آزمایش استفاده شد. مشخصات و منابع مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار در جدول ۱ خلاصه شده است.

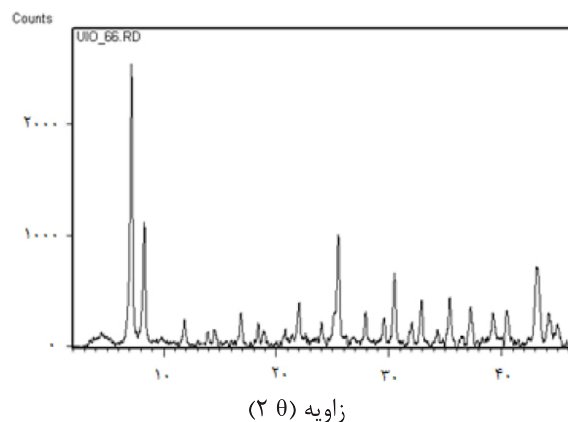
روش سنتز $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$

با استفاده از روش سولووترمال[5] طبق روشی که در کار قبلی توضیح داده شده است [۱۴] تهیه شد. g ۱/۲۵ (mmol ۵/۴) زیرکونیوم کلراید ($ZrCl_4$) و mL ۵۰ N,N-دی متیل فرمامید (DMF) و mL ۱۰ اسید هیدروکلریک غلیظ (HCl) به‌مدت min ۲۰ در حمام اولتراسونیک قرار داده شد تا کاملا حل شود و سپس در اتوکلاو mL ۵۰۰ بارگذاری شد. در مرحله بعد، g ۱/۳۴ (mmol ۷/۵) اسید ۲-آمینوترفتالیک و mL ۱۰۰ DMF مخلوط شدند و مخلوط به‌مدت min ۲۰ در حمام التراسونیک قرار گرفت و این مخلوط به مخلوط اول در اتوکلاو اضافه شد. اتوکلاو حاوی مخلوط در آون قرار داده شد و دما به‌مدت hr ۲۴ روی °C ۱۲۰ تنظیم شد. سپس جامد حاصل فیلتر شد و ابتدا با DMF (mL ۲×۳۰) و سپس با اتانول (mL ۳۰×۲) شسته شد. نمونه به‌مدت چند ساعت فیلتر شد تا تمام حلال‌های باقیمانده حذف شود. سپس جامد زرد روشن در دمای °C ۱۲۰ به‌مدت hr ۲۴ تحت فشار کاهش یافته خشک شد تا حلال اضافی حذف شود. شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ سنتز شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که سنتز $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ کامل و موفقیت آمیز است. پیک‌های مشخصه ۷/۳۴ درجه و ۸/۴۸ درجه تطابق خوبی بین بلورینگی نمونه‌های سنتز شده با آنچه در مقالات گزارش شده است نشان داد [۲۵-۲۹]. علاوه‌بر این، این شکل از خطوط باریک تشکیل شده و بلورینگی بالای نمونه را نشان می‌دهد.

جدول ۱ مواد شیمیایی مصرفی در کار پژوهشی حاضر

نام ماده شیمیایی	فرمول مولکولی	کد CAS	درصد خلوص	منبع تهیه
زیرکونیوم کلراید	$ZrCl_4$	[۱۰۰۲۶-۱۱-۶]	۹۹	MERCK
دی متیل فرمامید	C_3H_7NO	[۶۸-۱۲-۲]	۹۹	ALDRICH
هیدروکلریک اسید	HCl	[۷۶۴۷-۰۱-۰]	۳۷	MERCK
اتانول	C_2H_6O	[۶۴-۱۷-۵]	۹۹/۵	MERCK
۲- آمینوترفتالیک اسید	$C_8H_7NO_4$	[۱۰۳۱۲-۵۵-۷]	۹۹	ALDRICH
متیل دی اتانول آمین	$C_5H_{13}NO_2$	[۱۰۵-۵۹-۹]	۹۹	ALDRICH

1. Capillary Number
2. Froude Number
3. Ryenolds Number
4. Pilon Model
5. Solvothermal



شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ سنتز شده

تهیه نانوسیال

از آنجایی‌که غلظت محلول MDEA در صنایع حدود ۴۰ %wt. است، در این کار نیز محلول ۴۰ %wt. MDEA و ۶۰ %wt. H_2O برای آزمایش انتخاب شد. با استفاده از ترازوی آنالیتیکال (METTLER، مدل AE ۲۰۰) با دقت ۰/۱ mg، ۰/۱ %wt. $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ سنتز شده به محلول MDEA اضافه شد و مخلوط برای پراکندگی نانوذرات در محلول MDEA به‌مدت حدود ۳۰ min در حمام اولتراسونیک (FUNGILAB، مدل UA10MFD) قرار گرفت. سپس ۰/۱ %wt. $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ سنتز شده به محلول اضافه شد. محلول مخلوط شده به‌مدت حدود ۳۰ min در حمام اولتراسونیک قرار داده شد تا پراکنده شود.

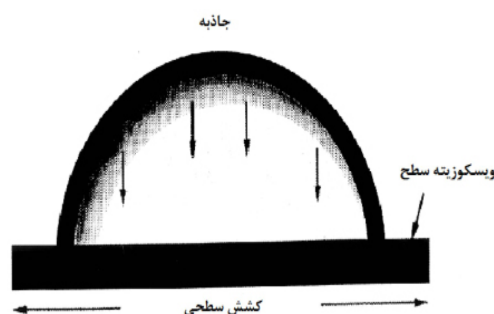
روش آزمایش میزان کف

کف در محلول‌های شیرین‌سازی گازهای ترش معمولاً یکی از معضلات صنایع پالایش است. فرآیند کف کردن یک مشکل عملیاتی است که نیازمند اقدام سریع در تمامی صنایع به‌ویژه در فرآیندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی و پالایشگاه‌های نفت می‌باشد. وجود کف در سیستم شیرین‌سازی باعث بروز مشکلاتی از قبیل کاهش ظرفیت جذب گاز، کاهش کارایی و محیط انتقال جرم و انتقال آمین از محیط جذب می‌گردد. همواره تلاش اپراتورها و مهندسین، کاهش و یا حذف کف در سیستم جذب است. تشکیل کف عوامل متعددی از قبیل افزایش مواد ناخواسته در محلول ناشی از فساد یا ورود از طریق جریانات گازی و یا بخار، سولفید آهن و مواد فعال‌کننده سطحی دارد. در واقع کف ترکیب مکانیکی گاز و مایع است. لایه ای از مایع حجمی از گاز را احاطه کرده و تشکیل حباب می‌دهد. تشکیل و پایداری کف بستگی به شرایط فیزیکی از قبیل دما و فشار دارد. کشش سطحی مایع یکی از عوامل مهم تشکیل‌دهنده و پایداری کف است. در واقع کشش سطحی نشان‌دهنده تمایل مایع به تشکیل کف قلمداد می‌شود. کشش سطحی (Y) نیرویی است که موازی سطح عمل کرده و مخالف هرگونه افزایش سطح (A) است. کار مورد نیاز برای توسعه سطح، انرژی آزاد سطح (G) نامیده می‌شود و به چسبندگی و نیروهای بین مولکولی در مایع ارتباط دارد (رابطه ۱).

$$dG = \gamma dA \qquad (۱)$$

به منظور افزایش سطح، مولکول‌ها باید از قسمت‌های پایین مایع به سطح حرکت کنند. این حرکت نیاز به نیرویی به منظور غلبه کردن بر پیوندهای هیدروژنی و بین‌مولکولی دارد. در مایعات غیر قطبی که دارای پیوندهای ضعیفتری هستند کار کمتری برای توسعه سطح نیاز دارند. بنابراین این گونه مایعات (از قبیل مایعات هیدروکربنی) کشش سطحی کمی داشته و طبیعتاً تمایل به تشکیل کف دارند. برعکس در مایعات قطبی (مثل محلول‌های آمین) کشش سطحی زیادتری داشته و تمایلی به تشکیل کف ندارند.

همان‌طوری‌که در شکل ۲ دیده می‌شود، در مایع تمیز، مولکول‌های مایع در لایه کف، از یک طرف تحت جاذبه قرار داشته و از طرف دیگر کشش سطحی زیاد تمایل به مهاجرت به توده مایع را دارند واین باعث مهاجرت مایع اطراف حباب‌ها از دیواره به داخل سطح درونی حباب‌ها و افزایش کشش سطحی و نازک شدن لایه کف و ناپایدار شدن آن می‌شود (اثر مارانگونی). این قابلیت به



شکل ۲ ساختار کف ناپایدار در مایع تمیز

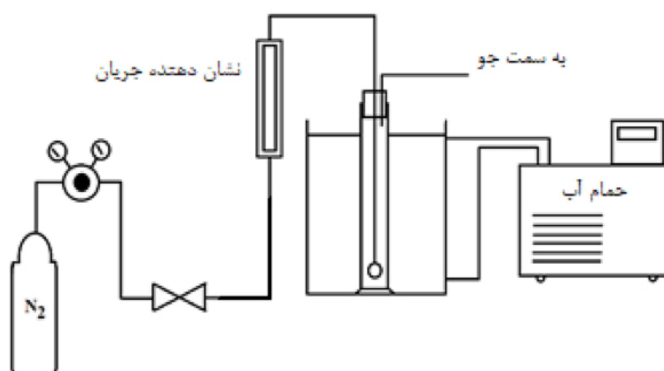
الاستیسیته معروف است. در واقع ضد کف‌ها مواد شیمیایی هستند که الاستیسیته را افزایش می‌دهند. طبق قضیه اویلر-لاگرانژ، هموارترین سطح متناظر است با کمترین مساحت. بنابراین مایعاتی که دارای کشش سطحی زیادتری هستند تمایل دارند سطح کمتری اشغال کرده و در نتیجه تمایل کمتری به ایجاد کف پایدار دارند. بنابراین بررسی کف بدون درنظر گرفتن کشش سطحی کافی نخواهد بود. مشخص است با افزایش دما به‌دلیل افزایش جنبش مولکولی، نیروهای بین مولکولی کاهش یافته و بنابراین کشش سطحی کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است سرعت جریان گاز نیتروژن طبق استاندارد ASTM D892 برابر ۱۰۰۰ mL/s است. جدول ۲ نتایج آزمایشات اندازه‌گیری کف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این جدول مشخص است، به دلیل پیوندهای $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ با مولکول‌های آب و آمین، کشش سطحی زیادتر (٪۰/۸)، ارتفاع و پایداری کف کمتر شده است (٪۲۵ برای ارتفاع کف و ٪۴۷ برای پایداری کف). لازم به ذکر است از لحظه قطع شدن جریان گاز تا لحظه پدیدار شدن محلول پایین کف زمان توسط زمان‌سنج اندازه‌گیری شده و به عنوان پایداری کف تعریف می‌شود. شکل‌های ۳ و ۴ سامانه انجام آزمایشات اندازه‌گیری میزان کف که را که براساس استاندارد ASTM D892-03 است نشان می‌دهند [۱۵].

اندازه‌گیری میزان کف

۱۲۵ mL محلول در ظرف ۱۰۰۰ mL کف مدرج بارگذاری شد و دمای حمام آب کنترل شد. آزمایش‌ها در دماهای ۳۱۳/۱۵ K، ۳۲۳/۱۵ K و ۳۳۳/۱۵ کلوین انجام شد. قبل از شروع هر آزمایش، دبی ۲۰ mL/min N_2 به‌مدت ۳۰ min در مایع حباب داده شد تا هر گونه گاز جذب شده حذف شود. برای حذف رطوبت، N_2 از تله سیلیکاژل قبل از ورود گاز به مایع استفاده شد. زمان دمیدن N_2 حدود ۲۰ min از طریق دیفیوزر گاز بود و پس از آن ارتفاع کف توسط یک سیلندر مدرج ثبت شد. میانگین ارتفاع کف به جای ارتفاع واقعی کف برای کاهش خطاهای ناشی از خواندن داده‌ها استفاده شد. در این آزمایش ها ارتفاع کف و زمان شکستن محلول‌ها به دست آمد. دما با دقت ۰/۰۱ K کلوین تنظیم شد و دبی گاز نیتروژن (N_2) توسط یک فلومتر ساچمه‌ای کنترل شد (شکل ۵).

جدول ۲ مقادیر پایداری و حجم کف در محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۰۰۱ کسر جرمی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$

محلول	ارتفاع کف (mL)				پایداری کف (s)			
	۳۰۳ K	۳۱۳ K	۳۲۳ K	۳۳۳ K	۳۰۳ K	۱۳ K	۳۲۳ K	۳۳۳ K
MDEA ٪۴۰	۴۰	۳۳	۲۷	۲۰	۶/۵۰	۴/۷۸	۲/۵۶	۱/۸۰
٪۴۰MDEA +٪۰/۰۱ $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$	۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	۵/۸۰	۳/۵۹	۱/۵۹	۰/۹۴



شکل ۳ نمای کلی سامانه اندازه‌گیری کف براساس استاندارد ASTM D892-03



شکل ۴ سامانه اندازه‌گیری کف ساخته شده در آزمایشگاه



شکل ۵ عکس کف تشکیل شده در محلول ۴۰٪ وزنی MDEA

تمام اندازه‌گیری‌ها چهار بار تکرار شد و نتایج با یکدیگر بررسی شده و از مقدار میانگین استفاده شد (رابطه ۲).

$$sd=\sqrt{1/N \sum_{i=1}^{N} (x_i-\bar{x})^2} \quad (۲)$$

که در این رابطه، sd انحراف استاندارد، x_i مقدار داده، $\bar{x}$ مقدار میانگین داده‌ها و N تعداد اندازه‌گیری‌ها می‌باشد.

اندازه‌گیری کشش سطحی

اندازه‌گیری کشش سطحی توسط دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی از شرکت LAUDA مدل TD3 انجام شد که از روش حلقه Du Noüy استفاده می‌کند [۱۶ و ۱۷]. حلقه مورد استفاده یک حلقه تجاری پلاتین-ایریدیوم بود که توسط LAUDA عرضه شد و قبل از هر اندازه‌گیری به‌خوبی با آب و استون تمیز می‌شد و در شعله خشک می‌شد. برای جلوگیری از تبخیر، نمونه‌ها در یک ظرف اندازه‌گیری بسته هم زده شدند. دمای مخزن اندازه‌گیری با اتصال به حمام سیرکولاتور (LAUDA PTT) با پایداری دمایی ۰/۱ K کنترل شد. به‌طور کلی هر مقدار کشش سطحی گزارش شده به‌طور متوسط چهار اندازه‌گیری با عدم قطعیت اندازه‌گیری‌ها در حدود ۰/۳۴٪ بود.

بحث و بررسی نتایج

مدل بیکرمن [۱۸] برای نشان دادن رابطه سرعت گاز N_2 و تشکیل کف استفاده شد. براساس این مدل، ضریب کفزایی، با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$\Sigma=\frac{\upsilon_0}{G} \quad (۳)$$

که Σ ضریب کف کردن[1]، υ_0 میانگین حجم کف ثابت (m^3) و G نرخ جریان گاز N_2 (m^3/h) است. این نظریه نشان می‌دهد که Σ مستقل از مقادیر فاز مایع و ابعاد و شکل لوله است. کف نرمال شده[2]، به‌صورت رابطه ۴ تعریف می‌شود [۱۱].

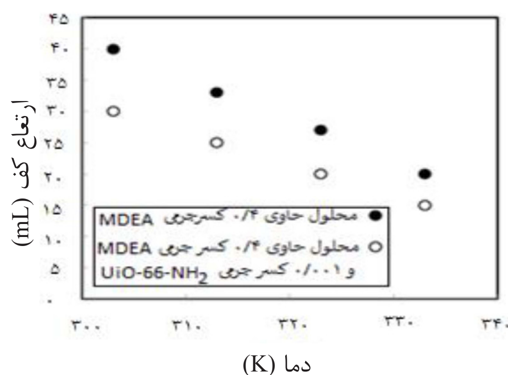
1. Foaminess Coefficient
2. Normalized Faominess

$$F^* = \frac{\Sigma}{\Sigma_0} \tag{۴}$$

کـه Σ_0 کـف محلـول آمیـن تمیـز (بـدون هیـچ افزودنـی) اسـت. زمـان شکسـتن کـف بـه عنـوان پایداری کـف در نظـر گرفتـه شـد و پـس از قطـع کامـل جریـان گـاز تـا زمانـی کـه کـف از بیـن رفـت اندازه‌گیـری شـد. جـدول ۲ مقادیـر پایـداری و ارتفـاع کـف را در محلـول حـاوی ۰/۴ کسـر جرمـی MDEA و محلـول حـاوی ۰/۴ کسـر جرمـی MDEA و ۰/۰۰۱ کسـر جرمـی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ نشـان مـی دهـد. شـکل ۶ وابسـتگی ارتفـاع کـف بـه دمـا را نشـان می‌دهـد. واضـح اسـت کـه افزایـش دمـا باعـث کاهـش نیروهـای بیـن مولکولـی و افزایـش حـرکات مولکولـی می‌شـود، بنابرایـن ارتفـاع کـف کاهـش می‌یابـد. ایـن اسـتدلال در مـورد پایـداری کـف نیـز معتبـر اسـت، بنابرایـن پایـداری کـف بـا افزایـش دمـا کاهـش می‌یابـد. از طرفـی بـا افزایـش دمـا، ویسـکوزیته سـطح (ضخامـت مایـع) کاهـش یافتـه و باعـث کاهـش ارتفـاع و پایـداری کـف می‌شـود. کـف همچنیـن تابعـی از کششـی اسـت کـه براسـاس مقادیـر کشـش سـطحی محاسـبه می‌شـود. گیبـس الاستیسـیته را برحسـب کشـش سـطحی (γ) و سـطح (A) بـا رابطـه ۵ تعریـف کـرد.

$$E = 2A\left(\frac{d\gamma}{dA}\right) \tag{۵}$$

جـدول ۳ مقادیـر کشـش سـطحی ۰/۴ کسـر جرمـی MDEA و ۰/۴ کسـر جرمـی MDEA و ۰/۰۰۱ کسـر جرمـی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ را نشـان می‌دهـد. همان‌گونـه از نتایـج مشـخص اسـت بـا افزایـش دمـا، کشـش سـطحی نمونـه هـا کاهـش می‌یابـد. ایـن بـه دلیـل حرکـت سـریع‌تر مولکول‌هـای نمونـه اسـت. از آنجایـی کـه کاهـش کشـش سـطحی ارتبـاط مسـتقیمی بـا افزایـش تمایـل کـف دارد، بنابرایـن، انتظـار مـی‌رود بـا کاهـش کشـش سـطحی، پایـداری و ارتفـاع کـف افزایـش یابـد. با توجـه بـه توزیـع $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ در محلول‌هـای MDEA، نیروهـای بیـن مولکولـی در محلـول افزایـش یافتـه و در نتیجـه کشـش سـطحی محلـول شـامل $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ نسـبت بـه MDEA افزایـش می‌یابـد. در نتیجـه باعـث کاهـش ارتفـاع و پایـداری کـف در محلـول $MDEA+UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ می‌شـود. نتایـج نشـان می‌دهـد کـه افـزودن $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ بـه محلـول MDEA تـا ۲۵٪ در حجـم کـف و تـا ۴۷٪ در پایـداری کـف کاهـش می‌یابـد و کشـش سـطحی مایـع را تـا ۰/۸٪ افزایـش می‌دهـد. ایـن نتایـج در شـکل‌های ۶، ۷ و ۸ آورده شـده اسـت.

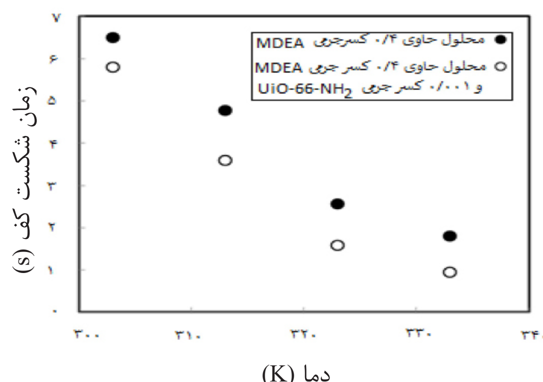


شکل ۶ اثر ارتفاع کف با تغییر دما

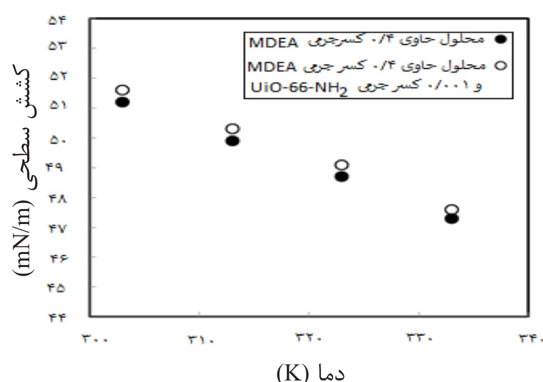
جـدول ۳ کشـش سـطحی محلـول حـاوی ۰/۴ کسـر جرمـی MDEA و محلـول حـاوی ۰/۴ کسـر جرمـی MDEA و ۰/۰۰۱ کسـر جرمـی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$

نمونه	۳۰۳ K	۳۱۳ K	۳۲۳ K	۳۳۳ K
٪۴۰ MDEA (N/m)	۵۱/۲±۰/۱	۴۹/۹±۰/۲	۴۸/۷±۰/۱	۴۷/۳±۰/۳
٪۴۰MDEA+ ۰/۱ %$UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ (N/m)	۵۱/۶±۰/۱	۵۰/۳±۰/۳	۴۹/۱±۰/۱	۴۷/۶±۰/۱

اعداد بعد از ± به معنی انحراف استاندارد براساس ۴ بار اندازه‌گیری می‌باشد.



شکل ۷ ارتباط پایداری کف با تغییر دما



شکل ۸ اثر ارتباط کشش سطحی با تغییر دما

با توجه به اینکه رابطه ۳ از داده‌های تجربی محاسبه شد. نتایج این محاسبه در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که این شکل نشان می‌دهد، افزایش دما بر نمونه‌ها تأثیر می‌گذارد. به همین دلیل است که با افزایش دما، تغییرات ضریب کفزایی محلول خالص MDEA و محلول نانوسیال $MDEA+UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ یکسان بوده و ثابت می‌ماند.

مدل کف

با توجه به اندازه‌گیری پتانسیل زتای مخلوط شکل ۱۰، می‌توان فرض کرد که نانوذرات به‌خوبی در محلول MDEA پراکنده شده‌اند و خواص فیزیکی مؤثر مخلوط‌ها مانند چگالی و ویسکوزیته نانوسیال را می‌توان با استفاده از برخی تئوری‌ها درخصوص سیالاتی که از نانوذره و مایع تشکیل شده است، به‌دست آورد [۱۹]. لازم به ذکر است پایداری قابل قبول نانوسیالات در محدوده پتانسیل زتای بیشتر از +۲۵ و کمتر از -۲۵ به‌دست می‌آید.

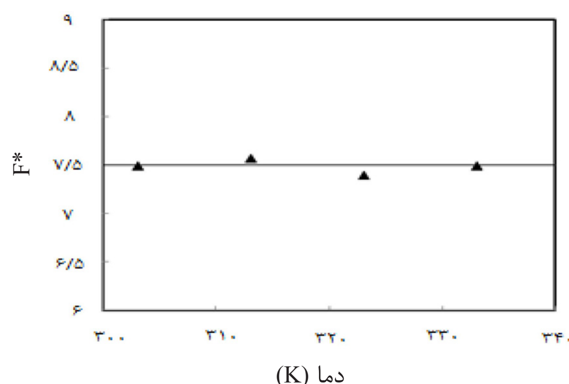
$$\rho_{eff} = (1-\varphi)\rho_f + \varphi\rho_p \quad (۶)$$

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_f} = 123\varphi^2 + 7.3\varphi + 1 \quad (۷)$$

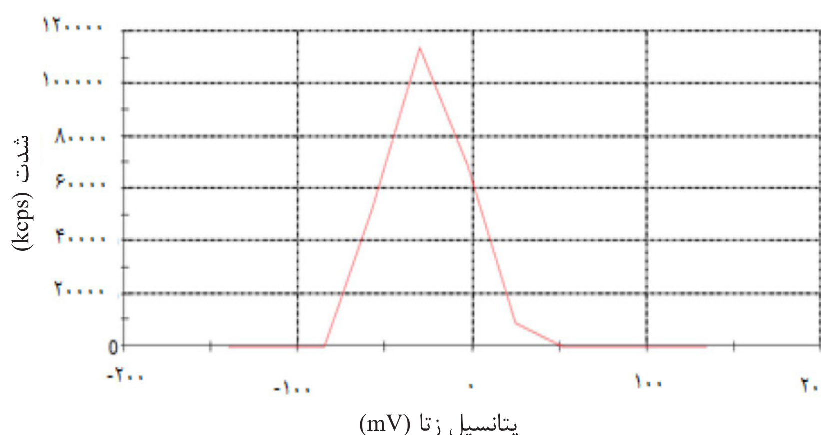
که ρ_{eff} چگالی مؤثر ($kg\ m^{-3}$)، ρ_f چگالی سیال ($kg\ m^{-3}$)، ρ_p چگالی ذرات ($kg\ m^{-3}$)، μ_{eff} ویسکوزیته دینامیکی مؤثر ($N\ s\ m^{-2}$) و μ_f ویسکوزیته دینامیکی سیال ($N\ s\ m^{-2}$) و ϕ غلظت حجمی ذرات[1] است.

رابطه ۶ توسط همیلتون و کراسر [۲۰] به دست آمده است و مشخص شده است که این رابطه برای نانوسیالات معتبر است [۲۱]. رابطه ۷ فرمول ویسکوزیته دینامیکی نانوسیال را نشان می‌دهد و توسط مایگا و همکاران به‌دست آمده است [۲۲]. چگالی مایع (محلول MDEA) از نتایج کار پینتو و همکاران استفاده شد [۲۳] و چگالی نانوذرات توسط دستگاه Belsorp HP Instrument اندازه‌گیری شد.

1. Volume Concentration of Particles



شکل ۹ وابستگی مقادیر *F به دما



شکل ۱۰ پتانسیل زتای نانوسیال $MDEA+UiO\text{-}66\text{-}NH_2$

نتیجه نشان می‌دهد که چگالی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ سنتز شده برابر ۲/۱۸۴۰ g/cm^3 است. یک مدل کف براساس کار پیلون و همکاران [۲۴] برای پیش‌بینی ارتفاع کف در حالت پایدار استفاده شد. داده‌های تجربی از خصوصیات کف محلول MDEA و نانوسیال $MDEA + UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ در نظر گرفته شد و یک مدل کفسازی همبستگی تجربی مطابق با رابطه ۸ استفاده شد.

$$H_\infty = K \frac{\gamma}{r_0^{2.00}} [\frac{(\mu_{eff} j)^{0.5}}{(\rho_{eff} g)^{1.5}}] \qquad (۸)$$

در رابطه ۸، H_∞ ارتفاع کف در حالت پایدار، j فلوی گاز، g وزن مخصوص، r_0 متوسط شعاع حباب‌ها در کف، γ کشش سطحی مایع مورد بررسی و K پارامتر ثابتی است که از داده‌های تجربی به‌دست می‌آید. با فرض $\Pi_1 = \frac{Re}{Fr}$ و $\Pi_2 = Ca(\frac{H_\infty}{r_0})$ ، می‌توان از اعداد بدون بعد برای ارتباط این روابط استفاده کرد. به‌عنوان مثال، می‌توان نوشت: $\Pi_2 = K \Pi_1^n$: مشخص شده است که با توجه به رابطه یانگ-لاپلاس، شعاع حباب، با کاهش کشش سطحی به‌صورت خطی کاهش می‌یابد [۲۵]. در نتیجه، اگر کشش سطحی افزایش یابد، شعاع حباب به همان ترتیب افزایش و نسبت $\frac{\gamma}{r_0^{2.0}}$ کاهش می‌یابد. بنابراین، هنگامی‌که کشش سطحی سیال افزایش می‌یابد، همان‌طور که انتظار می‌رود، ارتفاع و پایداری کف کاهش می‌یابد. برای تخمین اعداد سه بعدی، عدد مویینگی، عدد فرود، و عدد رینولدز، به‌صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$Ca = \frac{\mu_{eff}(j - j_m)}{\gamma} \qquad (۹)$$

$$Fr = \frac{(j - j_m)^2}{g r_0} \qquad (۱۰)$$

$$Re = \frac{\rho_{eff}(j - j_m) r_0}{\mu_{eff}} \qquad (۱۱)$$

که j_m سرعت گاز برای شروع کف کردن است.

فرض می‌شود که رابطه بین این اعداد بی‌بعد از یک رابطه توانی پیروی می‌کند.

$$Ca(\frac{H_\infty}{r_0}) = K\,(\frac{Re}{Fr})^n \qquad (۱۲)$$

که K و n از داده‌های تجربی تعیین می‌شود. براساس داده‌های تجربی، اعداد بدون بعد در جدول ۴ آورده شده است و K و n به‌ترتیب ۸۴/۱۶۹ و ۱/۵- می‌باشد. مدل برروی داده‌های تجربی برازش داده شد و R^2 و حداکثر خطا به‌ترتیب ۰/۹۹۵۷ و ۱۲٪ بود. نتایج نشان می‌دهد که مدل به‌خوبی با داده‌های تجربی مطابقت دارد. بنابراین می‌توان گفت جامدات آبدوست باعث افزایش ویسکوزیته سطح می‌شوند و به‌عنوان عامل پایداری کف شناخته می‌شوند. از طرفی جامدات آبگریز با افزایش سطح، خاصیت ارتجاعی کف را کاهش می‌دهند، بنابراین این جامدات کشش سطحی محلول را افزایش داده و به‌عنوان عامل ناپایداری برای تشکیل کف عمل می‌کنند. ازآنجایی‌که $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ به‌عنوان جامد آبگریز در نظر گرفته می‌شود، می‌توان انتظار داشت که تشکیل کف محلول آمین در حضور $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ تمایل به کف کم داشته باشد. این نتایج در جدول ۲ مشخص شده است.

نتیجه‌گیری

کشش سطحی و ارتفاع و پایداری کف محلول‌های ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۴ کسر جرمی MDEA با ۰/۰۰۱ کسر جرمی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که به‌دلیل برهم‌کنش بین مولکولی بین $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ و MDEA و مولکول‌های آب، کشش سطحی در محلول MDEA کمی کمتر از محلول MDEA حاوی نانوسیال $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ است و در نتیجه پایداری و ارتفاع کف بیشتر از آن است. مدل بیکرمن برای بررسی ویژگی کف مورد استفاده قرار گرفت و همان‌طور که انتظار می‌رفت، نشان داد که در محلول‌ها، کاهش تشکیل کف و کشش سطحی به‌صورت خطی با افزایش دما رفتار می‌کنند. علاوه‌براین، نتایج نشان می‌دهد که افزودن $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ به محلول MDEA تا ۲۵٪ در حجم کف و تا ۴۷٪ در پایداری کف کاهش می‌یابد و کشش سطحی مایع را تا ۰/۸٪ افزایش می‌دهد. یک مدل کف براساس مدل پیلون و همکاران با موفقیت توسعه یافت و نتایج نشان‌دهنده تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و مدل است.

جدول ۴ اعداد بدون بعد برای محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۰۰۱ کسر جرمی $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ در دماهای مختلف

Re	Fr	$Ca \times 10^3$	دما (K)
۷/۱	۰/۷۳	۴/۸۸۴	۳۰۳
۱۰/۱۲	۰/۷۳	۳/۵۵۵	۳۱۳
۱۲/۹۸	۰/۷۳	۲/۸۲۱	۳۲۳
۱۸/۱۷	۰/۷۳	۲/۰۶۷	۳۳۳

مراجع

[1]. Ballard, D. (1966). Foaming in amine-based CO_2 capture process, Hydrocarbon Process, 45: 137-144.
[2]. Ballard, D. (1986). Fom in amine system, Proceedings of Laurance Reid Gas Conditioning Conference, A1 – A38.
[3]. Pauley C. R. (1991) Face the facts about amine foaming, Chemical Engineering Progress, 87, 33 – 38, ISSN 0360-7275.
[4]. Stewart, E. J., Lanning, R. A. (1994), Reduce amine plant solvent losses, Hydrocarbon Processing, 73, 67–81.
[5]. Von Phul, S. A. (2001), Sweetening process foaming and abatement, 51st, Annual Lawrence Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, February 25–28.
[6]. Agrawal, J.M. (1981). Method of defoaming in gas purification systems, U.S. Patent, 4,287, 1.

[7]. Perry, C. R. (1971). Filtration Method and Apparatus, U.S. Patent, 3, 568,405.
[8]. Thitakamol, B., Veawab, A., & Aroonwilas, A. (2009). Foaming in amine-based CO_2 capture process: experiment, modeling and simulation. Energy Procedia, 1(1). 1381-1386, doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.181.
[9]. McCarthy, J., & Trebble, M. A. (1996). An experimental investigation into the foaming tendency of diethanolamine gas sweetening solutions. Chemical Engineering Communications, 144(1). 159-171, doi.org/10.1080/00986449608936451.
[10]. Thitakamol, B., & Veawab, A. (2008). Foaming behavior in CO_2 absorption process using aqueous solutions of single and blended alkanolamines. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(1). 216-225, doi.org/10.1021/ie070366l.
[11]. Chen X., Freeman S.A., Rochelle G.T. (2011) Foaming of aqueous piperazine and monoethanolamine for CO_2 capture, nternational journal of greenhouse gas control, 5: 381–386, doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.09.006.
[12]. Alhseinat, E., Pal, P., Ganesan, A., & Banat, F. (2015). Effect of MDEA degradation products on foaming behavior and physical properties of aqueous MDEA solutions. International Journal of Greenhouse Gas Control, 37, 280-286, doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.036.
[13]. Sedransk Campbell, K. L., Lapidot, T., & Williams, D. R. (2015). Foaming of CO_2-loaded amine solvents degraded thermally under stripper conditions, Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(31), 7751-7755, doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01935.
[14]. Vahidi, M., Tavasoli, A., & Rashidi, A. M. (2016). Preparation of amine functionalized UiO-66, mixing with aqueous N-Methyldiethanolamine and application on CO_2 solubility. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 28, 651-659, doi.org/10.1016/j.jngse.2015.11.050.
[15]. ASTM, 2003. ASTM D892-Standard Test Method for Foaming Characteristics of Lubricating Oil. ASTM, West Conshohocken, PA.
[16]. Butt H.-J., Graf K., Kappl M. (2003) Physics and Chemistry of Interfaces, 3rd Edition, Wiley-VCH Publication, Berlin.
[17]. Du Noüy P. L., J. (1925). An interfacial tensiometer for universal use, Journal of General Physiology, 7: 625-631, doi: 10.1085/jgp.7.5.625.
[18]. Bikerman J. J. (1973). Foams, Springer-Verlag Publication, New York.
[19]. Lotfi R., Saboohi Y., Rashidi A. M. (2010). Numerical study of forced convective heat transfer of Nanofluids: Comparison of different approaches, International Communications in Heat and Mass Transfer, 37: 74–78, doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.07.013.
[20]. Hamilton, R. L., & Crosser, O. K. (1962). Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1(3), 187-191, doi.org/10.1021/i160003a005.
[21]. Wang, H., & Chen, X. (2022). A comprehensive review of predicting the thermophysical properties of nanofluids using machine learning methods, Industrial & Engineering Chemistry Research, 61(40), 14711-14730, doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02059.
[22]. Maiga, S. E. B., Palm, S. J., Nguyen, C. T., Roy, G., & Galanis, N. (2005). Heat transfer enhancement by using nanofluids in forced convection flows, International journal of Heat and Fluid Flow, 26(4), 530-546, doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2005.02.004.
[23]. Pinto, D. D., Monteiro, J. G. S., Johnsen, B., Svendsen, H. F., & Knuutila, H. (2014). Density measurements and modelling of loaded and unloaded aqueous solutions of MDEA (N-methyldiethanolamine), DMEA (N, N-dimethylethanolamine), DEEA (diethylethanolamine) and MAPA (N-methyl-1, 3-diaminopropane). International Journal of Greenhouse Gas Control, 25, 173-185, doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.04.017.
[24]. Pilon, L., Fedorov, A. G., & Viskanta, R. (2001). Steady-state thickness of liquid–gas foams. Journal of Colloid and Interface Science, 242(2). 425-436, doi.org/10.1006/jcis.2001.7802.
[25]. Ogawa Y., Huin D., Gaye H., Tokumitsu N. (1993) Physical Model of Slag Foaming, ISIJ International, 33: 224–232.
[26]. Nik, O. G., Chen, X. Y., & Kaliaguine, S. (2012). Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation, Journal of Membrane Science, 413, 48-61, doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.003.
[27]. Luu, C. L., Van Nguyen, T. T., Nguyen, T., & Hoang, T. C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH2. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 6(2), 025004, doi: 10.1088/2043-6262/6/2/025004.
[28]. Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., & Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. Chemistry of Materials, 22(24), 6632-6640, doi.org/10.1021/cm102601v.
[29]. Gomes Silva, C., Luz, I., Llabres i Xamena, F. X., Corma, A., & García, H. (2010). Water stable Zr–benzenedicarboxylate metal–organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation. Chemistry–A European Journal, 16(36), 11133-11138, doi.org/10.1002/chem.200903526.

اثر سرعت هم‌زدن بر سینتیک تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در یک رآکتور الاکلنگی: بررسی تجربی سرعت‌های ۰ تا ۱۰ rpm

ابوالفضل محمدی

گروه مهندس شیمی دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۰۶

چکیده

کربن دی اکسید یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای بوده که نقش عمده‌ای در گرمایش زمین دارد. هیدرات‌های گازی یکی از جدیدترین فن‌آوری‌های موجود برای جذب این گاز قبل از ورود به اتمسفر است. در این پژوهش اثر دور همزن بر مهم‌ترین پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید یعنی میزان جذب گاز، سرعت رشد هیدرات، ظرفیت ذخیره‌سازی و همچنین درصد تبدیل آب به هیدرات در یک رآکتور ناپیوسته حجم ثابت– دما ثابت بررسی شد. با توجه به‌اختلاط مناسب در رآکتورهای الاکلنگی، آزمایش‌های سینتیکی مورد نظر در حضور آب دو بار تقطیر و در حالت‌های سکون عمودی، سکون قائم و استفاده از همزن الاکلنگی با سرعت‌های ۲، ۴ و ۱۰ rpm و در دمای ۲۷۸/۱۵ K و فشار ۲/۹ MPa انجام شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد استفاده از همزن باعث افزایش میزان جذب گاز، سرعت رشد هیدرات، ظرفیت ذخیره‌سازی و همچنین درصد تبدیل آب می‌شود. استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm میزان جذب گاز را نسبت به حالت‌های سکون عمودی و افقی به‌ترتیب ۸۴/۴ و ۷۸/۵٪ افزایش داد. همچنین ظرفیت ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید درحالتی‌که از همزن با سرعت ۱۰ rpm استفاده شود نسبت به حالت‌های سکون عمودی و قائم به‌ترتیب ۷۲/۶ و ۶۷/۷٪ افزایش یافت.

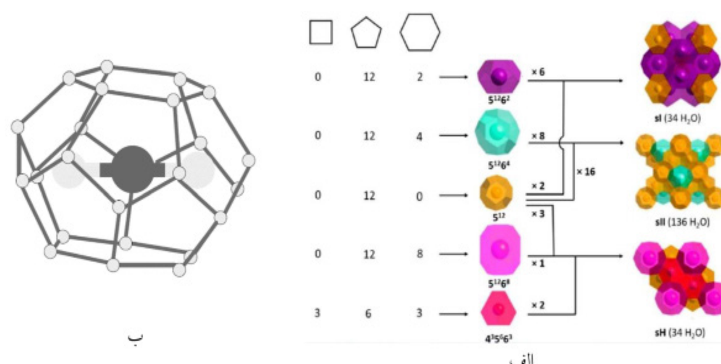
کلمات کلیدی: هیدرات‌های گازی، سینتیک، سرعت همزن، ظرفیت ذخیره‌سازی، کربن دی اکسید

مقدمه

ورود گاز کربن دی‌اکسید به جو یکی از مهم‌ترین عوامل گرمایش زمین محسوب می‌شود که با توجه به روند رو به رشد صنایع، نگرانی‌های زیادی را در سراسر دنیا ایجاد کرده است. به‌طوری‌که در ۱۵۹ سال گذشته میانگین جهانی سالانه دمای سطح زمین بین ۰/۳ تا ۰/۶ °C افزایش یافته است [۱]. تولید برق حرارتی، پالایش و فرآوری نفت و گاز طبیعی، تولید سیمان، صنایع آهن و فولاد و صنایع پتروشیمی منابع اصلی کربن دی اکسید در جو زمین هستند [۲]. بنابراین ممانعت از ورود این گاز زیست- مخرب به جو برای آینده کره زمین

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی mohammadi.a@ub.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.5041.3254)

بسیار حیاتی است. بسیاری از کشورهای صنعتی دنیا در پیمانی به نام پروتکل کیوتو متعهد شدند ورود گازهای گلخانه‌ای به جو زمین را کاهش داده و به کشورهای در حال توسعه جهت تحقیق و توسعه در این زمینه کمک کنند [۳]. جذب فیزیکی و شیمیایی گاز توسط مایع، جذب توسط جامد و فرآیندهای غشایی مرسوم‌ترین روش‌های جذب این گاز می‌باشند [۴-۱۰]. هیدرات‌های گازی یکی از جدیدترین روش‌های جذب گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید بوده که به‌علت داشتن آنتالپی تجزیه بالا، می‌توان از آن به‌عنوان مبرد ثانویه در سیستم‌های تهویه مطبوع استفاده کرد [۱۱-۱۴]. هیدرات‌های کلاتریت[1] ترکیباتی یخ مانند هستند زمانی‌که مولکول‌های آب به‌عنوان میزبان در تماس با گونه‌های گازی شکل- با اندازه مناسب مانند متان، اتان، کربن دی اکسید و ...- به‌عنوان مهمان قرار می‌گیرند، می‌توانند تشکیل‌شده و یک شبکه کریستالی ایجاد کنند [۱۵-۱۷]. هیدرات‌های گازی در سه ساختار مرسوم دسته‌بندی می‌شوند. ساختار sI که معمولاً در حضور مولکول‌های گازی با اندازه کوچک (مولکول‌هایی با قطر ملکولی ۰/۴ تا ۰/۵۵ nm) تشکیل می‌شود. ساختار sII که معمولاً در حضور مولکول‌های گازی با اندازه بزرگ‌تر (مولکول‌هایی با قطر ملکولی ۰/۶ تا ۰/۷ nm) تشکیل می‌شوند؛ و ساختار sH که معمولاً در حضور یک مولکول گازی کوچک به‌عنوان گاز کمکی[2] و یک مولکول با اندازه بزرگ (عمدتاً مولکول‌های هیدروکربنی مایع و قطر مولکولی ۰/۷۵ تا ۰/۹ nm) تشکیل می‌شود [۱۵ و ۱۶]. با این وجود استثناهایی در مورد رابطه بین اندازه مولکول‌های مهمان و ساختار هیدرات تشکیل شده وجود دارد. به‌عنوان مثال، گازهای هیدروژن و نیتروژن که اندازه مولکولی کوچکی دارند ساختار sII را تشکیل می‌دهند. سه ساختار مرسوم هیدرات‌های گازی به‌همراه انواع حفرات تشکیل‌دهنده این ساختارها در شکل ۱- الف) آورده شده است [۱۸]. همچنین شماتیکی از گاز کربن دی‌اکسید محصور شده در یکی از حفرات ساختار sI در شکل ۱- ب) آورده شده است [۱۹]. ترمودینامیک سخت (نیاز به دمای پایین و فشار بالا) و سینتیک کند تشکیل هیدرات‌های گازی مهم‌ترین عواملی هستند که مانع از صنعتی شدن این فن‌آوری شده‌اند. بنابراین پژوهش‌های زیادی در سال‌های اخیر برای حل این مشکلات انجام شده است [۲۰-۲۲]. استفاده از بهبود دهنده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی بخش قابل توجه پژوهش‌های انجام شده در این حوزه است [۲۳-۲۷]. بنابراین پژوهش‌های زیادی در سال‌های اخیر برای حل این مشکلات انجام شده است [۲۰-۲۲].



شکل ۱ الف) سه ساختار مرسوم هیدرات‌های گازی به‌همراه انواع حفرات تشکیل‌دهنده این ساختارها [۱۸] و ب) شماتیکی از گاز کربن دی‌اکسید محصور شده در یکی از حفرات ساختار sI [۱۹]

1. Clathrate Hydrates
2. Help Gas

استفاده از بهبود دهنده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی بخش قابل توجه پژوهش‌های انجام شده در این حوزه است [۲۳-۲۷]. در پژوهش‌هایی که توسط گنجی و همکارانش برروی سینتیک هیدرات‌های گازی انجام شد اثر مواد فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS)، آلکیل بنزن سولفونات خطی (LABS)، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) و نانیل فنول اتوکسیلیت (ENP) برروی سینتیک تشکیل هیدرات گازی بررسی شد. نتایج کار آن‌ها نشان داد تمامی مواد فعال سطحی استفاده شده، سینتیک تشکیل هیدرات را تسهیل کردند [۲۸ و ۲۹]. فرهادیان و همکارانش اثر دو نمونه از موادفعال سطحی زیستی و تجدیدپذیر مبتنی بر روغن آفتابگردان را بر سینتیک تشکیل هیدرات گاز متان بررسی کردند. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد مواد فعال سطحی استفاده شده به میزان قابل توجهی زمان القای تشکیل هیدرات را نسبت به آب خالص و همچنین محلول SDS کاهش داد [۳۰]. محمدی و همکارانش اثر چند افزودنی سینتیکی مانند SDS، توییـن، ۱ و ۴ دی اکسان و همچنین نانوذات نقره، نانوذرات Al_2O_3، نانوصفحات گرافن اکساید و نانولوله‌های کربنی را برروی بعضی از پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات مانند زمان القا، ظرفیت ذخیره‌سازی، درصد تبدیل آب به هیدرات، سرعت و ثابت سرعت رشد هیدرات بررسی کردند [۱۱ و ۳۱-۴۰]. بررسی‌های انجام شده توسط محمدی و همکارانش نشان داد SDS با غلظت‌های ۳۰۰ تا ۵۰۰ ppm یکی از بهترین افزودنی‌های سینتیکی تشکیل هیدرات است. همچنین، استفاده همزمان SDS و نانوذرات نقره بعضی از پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات را نسبت به محلول SDS بهبود می‌دهد. روستا و همکارانش اثر دور همزن را در یک رآکتور همزن دار پره ای بر سرعت اولیه تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی کردند. آنها نشان دادند در بین سرعت‌های ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ rpm، سرعت ۸۰۰ rpm بالاترین سرعت اولیه تشکیل هیدرات را داشته است [۴۱]. در پژوهشی که توسط گوتام و همکارانش انجام شد، اثر سرعت‌های ۲۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰ rpm بر میزان جذب گاز متان در یک رآکتور همزن دار پره‌ای بررسی شد. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد بیشترین میزان جذب گاز متان هنگام استفاده از همزن پره‌ای با سرعت ۸۰۰ rpm رخ می‌دهد [۴۲]. بیان و همکارانش اثر بازه وسیع‌تری از سرعت‌های همزن (۶۰۰ تا ۱۳۰۰ rpm) را بر سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان بررسی کردند. نتایج آزمایش‌های انجام شده توسط این پژوهشگران نشان داد، استفاده از همزن پره ای با سرعت ۱۳۰۰ rpm بهترین اثر را بر افزایش سرعت اولیه تشکیل هیدرات دارد [۴۳]. جیانگ و همکارانش اثر سرعت همزن پره‌ای را بر زمان القای تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند در بین سرعت‌های ۰ تا ۸۰۰ rpm، بالاترین سرعت همزن استفاده شده (۸۰۰ rpm) بیشترین اثر را بر کاهش زمان القا دارد [۴۴]. برخلاف حجم زیاد پژوهش های متمرکز شده برروی اثر افزودنی‌ها بر بهبود سینتیک و ترمودینامیک هیدرات‌های گازی برای بهره‌برداری صنعتی از این فن‌آوری، اثر شرایط هیدرودینامیکی داخل رآکتور تشکیل هیدرات بر سینتیک تشکیل هیدرات کمتر مورد توجه قرار گرفته شده است. در این پژوهش اثر دور همزن در یک رآکتور همزن‌دار الاکلنگی بر سینتیک تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی می‌شود.

آزمایش

مواد مورد استفاده

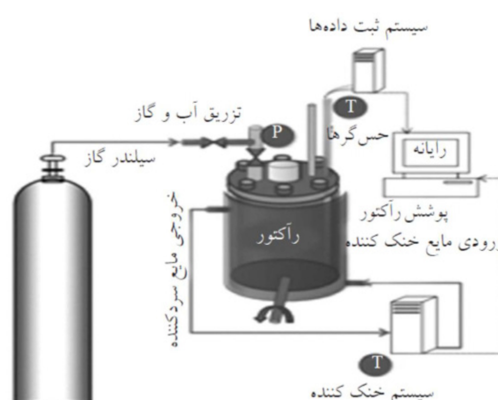
در آزمایش‌های تشکیل هیدرات آب دو بار مقطر استفاده شد. گاز کربن دی‌اکسید کربن مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها دارای درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بوده که از شرکت سپهر گاز کاویان با نام تجاری 20G خریداری شده است.

دستگاه

برای انجام آزمایش‌ها از یک رآکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضد زنگ درجه ۳۱۶ [1] به حجم داخلی $169\ cm^3$، با قابلیت تحمل فشار ۲۰۰ bar، استفاده شده است. محفظه داخلی این رآکتور مجهز به چهار شیر با تحمل فشار ۶۰۰۰ psi است که دو شیر آن از نوع توپی بوده که برای تزریق محلول و همچنین تخلیه مخلوط آب و گاز پس از انجام آزمایش استفاده می‌شوند، و دو شیر دیگر از نوع سوزنی هستند. با توجه به تشکیل هیدرات در دماهای نزدیک به دمای انجماد آب و همچنین گرمازا بودن فرآیند تشکیل هیدرات، در جداره خارجی رآکتور دو منفذ برای ورود و خروج ماده سردکننده تعبیه شده تا به‌وسیله عبور سیال مبرد، دمای رآکتور کنترل شود. از محلول آبی اتیلن گلیکول با غلظت وزنی ۵۰٪ به‌عنوان ماده خنک‌کننده استفاده شده است و به‌منظور کاهش اتلاف انرژی رآکتور تشکیل هیدرات و تمامی اتصالات و لوله‌های انتقال سیال مبرد به خوبی عایق شده‌اند. برای اندازه‌گیری دمای داخل رآکتور، یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت ±۰/۱ K به‌کار گرفته شد. فشار مخزن با یک سنسور از نوع BD با دقت حدود ۰/۰۱ MPa اندازه‌گیری شد. برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات از یک همزن الاکلنگی استفاده شد و برای ایجاد خلأ درون رآکتور، یک پمپ به‌کار برده شد. شماتیکی از دستگاه تشکیل هیدرات مورد استفاده در این تحقیق، در شکل ۲ نشان داده شده است.

روش انجام آزمایش‌ها

بر خلاف آزمایش‌های ترمودینامیکی، آزمایش‌های سینتیکی تولید کریستال هیدرات در دمای ثابت صورت می‌گیرد. در ابتدا رآکتور توسط یک سیستم چرخشی پیوسته به‌مدت ۱۰ min با آب شهر شست و شو داده شد و سپس با آب مقطر آبکشی شد. جهت اطمینان از خروج هوای داخل رآکتور و قطرات آب باقی‌مانده در آن، پمپ خلأ به‌مدت ۵ min به‌کار گرفته شد. $25\ cm^3$ آب دوبار تقطیر آماده و به درون رآکتور تزریق شد. با تنظیم دمای مبرد برروی دمای مورد نظر و پس از تثبیت دما روی ۲۷۶/۱۵ کلوین، گاز کربن دی اکسید با فشار اولیه ۲/۹ MPa تزریق شد. و سپس همزن الاکلنگی با سرعت مورد نظر روشن شد. با شروع فرآیند تشکیل هیدرات و مصرف گاز کربن دی اکسید، فشار سیستم کاهش یافته و داده‌های دما و فشار در فواصل زمانی مشخص برروی کامپیوتر ذخیره شد. برای بررسی اثر دور همزن بر پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید، آب دوبار تقطیر در حالت‌های سکون عمودی، سکون افقی و سرعت‌های ۲، ۴ و ۱۰ rpm مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۲ شماتیکی از دستگاه هیدرات مورد استفاده

1. SS-316

آزمایش‌ها در دمای K ۲۷۶/۱۵ و فشار MPa ۲/۹ انجام شد. سطح انتقال جرم بین فازهای مایع و گاز در حالت سکون عمودی کمترین مقدار و در حالت سکون افقی بیشترین مقدار را دارد.

مدل

واکنش فیزیکی بین ملکول‌های آب و گاز (به‌عنوان مثال کربن دی‌اکسید) برای تشکیل هیدرات را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:



$$CO_2 + MH_2O \longleftrightarrow CO_2 \bullet MH_2O \qquad (1)$$

که در این رابطه M نشان‌دهنده عدد هیدرات است. گاز کربن دی اکسید بدون حضور افزودنی‌های ترمودینامیکی ساختار sI هیدرات را تشکیل می‌دهد. عدد هیدرات پارامتری است که به میزان پر شدن حفرات بزرگ و کوچک بستگی دارد. عدد هیدرات را برای ساختار I می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد [۱۶]:

$$M = \frac{46}{6\theta_L + 2\theta_S} \qquad (2)$$

که در این رابطه θ_L و θ_S به‌ترتیب کسر پر شده حفرات بزرگ (L) و کوچک (S) می‌باشند که با استفاده از تئوری جذب لانگویر به‌صورت زیر محاسبه می‌شوند [۱۶].

$$\theta_i = \frac{C_i f_{CO_2}}{1 + C_i f_{CO_2}} \qquad (3)$$

که C_i ثابت لانگمویر[1] ملکول‌های کربن دی اکسید در حفره نوع i بوده و f_{co2} فوگاسیته کربن دی اکسید در فاز گاز است که با استفاده از رابطه حالت پنگ-رابینسون محاسبه می‌شود. زیرنویس i نیز بیان‌گر حفره نوع i است. ثابت لانگمویر ملکول‌های گازی را می‌توان از رابطه زیر به‌دست آورد [۴۵ و ۴۶]:

$$C_i = \frac{A_i}{T} \exp\left(\frac{B_i}{T}\right) \qquad (4)$$

که T نشان‌دهنده دما است و A_i و B_i ثابت بوده که مقادیر آن‌ها برای حفرات نوع S و L در جدول ۱ آورده شده است [۴۵]. برای محاسبه مقدار گاز مصرف شده در طول فرآیند تشکیل هیدرات از قانون گازهای حقیقی [۴۷] استفاده شد.

$$\Delta n_{CO_2} = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t} \qquad (5)$$

که P و T به‌ترتیب فشار و دمای سیستم بوده، V حجم لحظه‌ای گاز درون رآکتور، R ثابت جهانی گازها و Z ضریب تراکم‌پذیری گازها است که با استفاده از رابطه پنگ- رابینسون محاسبه می‌شود. زیرنویس‌های 0 و t به‌ترتیب نشان‌دهنده شرایط رآکتور در t=0 و t=t می‌باشند. از آنجایی‌که حجم‌های مولی محلول مورد استفاده و هیدرات گازی تولید شده متفاوت می‌باشند، با تولید و رشد هیدرات گازی حجم گاز درون رآکتور کاهش می‌یابد. بنابراین حجم لحظه‌ای گاز درون رآکتور، V_t، را می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد [۲۵]:

$$V_t = V_{cell} - V_{S_0} + V_{RW\,t} - V_{H_t} \qquad (6)$$

که V_{cell} و V_{S_0} به‌ترتیب حجم رآکتور (۱۶۹ cm^3) و حجم اولیه محلول خوراک (۲۵ cm^3) می‌باشند. همچنین V_{RWt} و V_{Ht} به‌ترتیب نشان‌دهنده حجم آب واکنش داده و حجم هیدرات تولید شده می‌باشند. زیرنویس t در رابطه بالا نشان‌دهنده این است که این پارامترها تابع زمان هستند. حجم آب واکنش داده، V_{RWt}، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$V_{RW\,t} = M \times \Delta n_{CO_2} \times \upsilon_w^L \qquad (7)$$

که υ_w^L حجم مولی آب مایع است که مقدار آن را می‌توان از رابطه ارائه شده توسط مک-کین و همکارانش [۴۸] محاسبه کرد:

جدول ۱ پارامترهای لازم برای محاسبه ثوابت لانگمویر گاز کربن دی اکسید [۵۴]

گاز	ساختار	حفرات کوچک (S)		حفرات بزرگ (L)	
-	-	A_i1000 (K/atm)	B_i (K)	A_i1000 (K/atm)	B_i (K)
CO_2	I	۰/۲۴۷۴	۳۴۱۰	۴۲/۴۶	۲۸۱۳

1. Langmuir Constant

$$\upsilon_w^L = 18.015\times\{1-(1.0001\times10^{-2})+(1.33391\times10^{-4})[1.8(T-273.15)+32]+(5.50654\times10^{-7})[1.8(T-273.15)+32]^2\}\times10^{-3} \quad (۸)$$

واحدهــای T و υ_w^L در رابطــه بــالا به‌ترتیــب K و $m^3/kmol$ می‌باشــند. کلــودا و ســندلر رابطــه زیــر را بــرای محاســبه حجــم مولــی آب در شــبکه هیــدرات خالــی و بــرای ســاختار sI ارائــه کردنــد:

$$\upsilon_w^{MT}[I] = (11.835+2.217\times10^{-5}T+2.242\times10^{-6}T^2)^3\frac{10^{-30}N_A}{46}-8.006\times10^{-9}P+5.448\times10^{-12}P^2 \quad (۹)$$

کــه در ایــن رابطــه NA عــدد آووگادرو[1] بــوده و T و P به‌ترتیــب دمــا و فشــار بــا واحدهــای K و MPa می‌باشــند. بــا فــرض برابــر بــودن حجــم مولــی هیــدرات و حجــم مولــی شــبکه هیــدرات خالــی، حجــم هیــدرات تولیــد شــده را می‌تــوان از رابطــه زیــر به‌دســت آورد:

$$V_{H_t} = M\times\Delta n_{CO_2}\times\upsilon_w^{MT} \quad (۱۰)$$

بــا محاســبه تمــام متغیرهــای ســمت راســت رابطــه ۶، می‌تــوان حجــم لحظــه‌ای گاز درون رآکتــور را محاســبه کــرد. ظرفیــت ذخیره‌ســازی[2] (SC) برابــر بــا حجــم اســتاندارد گاز هیــدرات شــده بــر واحــد حجــم هیــدرات می‌باشــد. رابطــه زیــر بــرای محاســبه ظرفیــت ذخیره‌ســازی گاز اســتفاده می‌شــود [۲۸ و ۲۹، ۴۹].

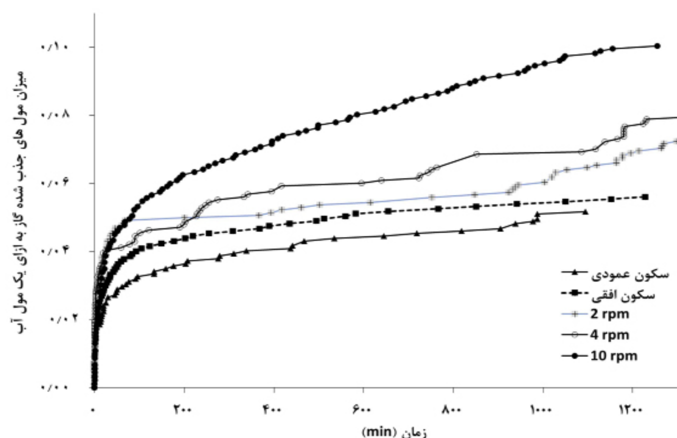
$$SC = \frac{V_{STP}}{V_{cell}-V_{t-end}} = \frac{\Delta n_{CO_2}RT_{STP}/P_{STP}}{V_{cell}-V_{t-end}} \quad (۱۱)$$

کــه زیرنویــس STP نشــان‌دهنده شــرایط اســتاندارد بــوده و V_{t-end} حجــم گاز درون رآکتــور در پایــان واکنــش تشــکیل هیــدرات اســت کــه مقــدار آن را می‌تــوان از رابطــه ۶ محاســبه کــرد. درصــد تبدیــل آب بــه هیــدرات عبــارت اســت از تعــداد مول‌هــای آب تبدیــل شــده بــه هیــدرات بــه‌ازای هــر مــول از آب خــوراک. رابطــه زیــر بــرای به‌دســت آوردن درصــد تبدیــل آب بــه هیــدرات اســتفاده می‌شــود:

$$Conversion = \frac{M\times\Delta n_{CO_2}}{n_{W_0}}\times100 \quad (۱۲)$$

نتایج و بحث

بــرای بررســی اثــر دور همــزن بــر پارامترهــای ســینتیکی تشــکیل هیــدرات کربــن دی اکســید، آب دوبــار تقطیــر در حالت‌هــای ســکون عمــودی، ســکون افقــی و ســرعت‌های ۲، ۴ و ۱۰ rpm مــورد آزمایــش قــرار گرفــت. آزمایش‌هــا در دمــای ۲۷۶/۱۵ K و فشــار ۲/۹ MPa انجــام شــد. شــکل ۳ میــزان جــذب مول‌هــای گاز درون رآکتــور (نسـبت بـه یـک مـول آب) را در فرآینـد رشــد هیــدرات کربــن دی اکســید در حالــت ســکون و در ســرعت‌های ۲ تــا ۱۰ rpm در دمــای ۲۷۶/۱۵ K و فشــار اولیــه ۲/۹ MPa نشــان می‌دهــد. همان‌طــور کــه در ایــن شــکل قابــل مشــاهده اســت میــزان جــذب گاز در حالــت ســکون و عمــودی در طــول فرآینــد تشــکیل هیــدرات نســبت به‌حالت‌هــای دیگــر کمتریــن مقــدار را دارد.



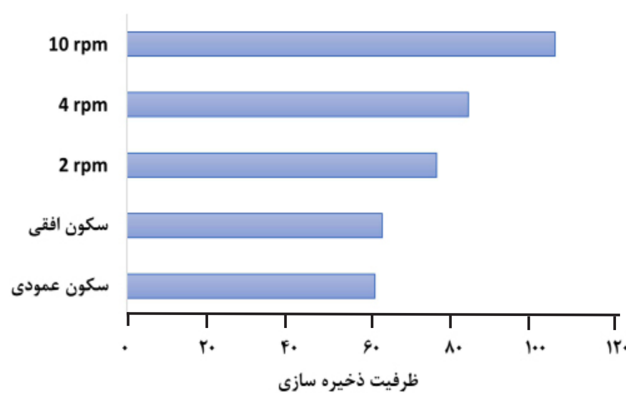
شــکل ۳ اثـر دور همـزن بـر میـزان جـذب گاز در فرآینـد تشـکیل هیـدرات کربـن دی‌اکسـید در حالـت سـکون و در سـرعت‌های ۲ تـا ۱۰ rpm در دمـای ۲۷۶/۱۵ K و فشـار اولیـه ۲/۹ MPa

1. Avogadro’s Number
2. Storage Capacity

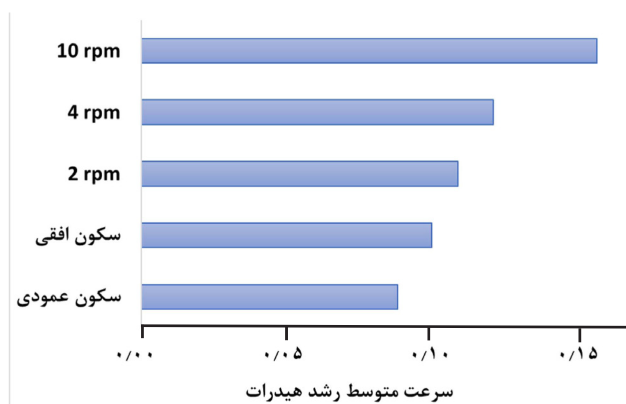
علت اینکه کندترین سینتیک تشکیل هیدرات مربوط به حالت عمدی ساکن است این است که در این حالت سطح انتقال جرم نسبت به حالت‌های دیگر کمترین مقدار را داشته که باعث می‌شود سرعت مصرف گاز کمترین مقدار را داشته باشد. همان‌طور که در شکل ۳ نیز قابل مشاهده است در حالت افقی ساکن به‌علت اینکه سطح تماس بین فازهای گاز و مایع نسبت به‌حالت عمودی بشتر است، میزان جذب گاز نیز نسبت به‌حالت عمودی بیشتر است. استفاده از همزن الاکلنگی با سرعت ۲ rpm باعث اختلاط فازهای مایع و گاز شده و با افزایش ضریب انتقال جرم نسبت به‌حالت سکون، میزان جذب گاز را افزایش می‌دهد. در این حالت میزان نهایی کربن دی اکسید جذب شده نسبت به‌حالت سکون قائم و افقی به‌ترتیب ۲۷/۷ و ۲۳/۶٪ افزایش یافته است. با افزایش سرعت همزن به ۴ و ۱۰ rpm به‌علت بهبود اختلاط در فاز مایع و کاهش مقاومت انتقال جرم نفوذی در فاز مایع، ضریب انتقال جرم افزایش یافته و میزان جذب گاز با زمان افزایش می‌یابد. میزان جذب گاز در سرعت ۱۰ rpm ‏۹۹/۹۱ mmol/mol است که این عدد نسب به حالت سکون عمودی و افقی به‌ترتیب ۸۴/۴ و ۷۸/۵٪ افزایش میزان جذب را نشان می‌دهد. مقادیر عددی میزان جذب گاز کربن دی اکسید نسبت به یک مول آب درون رآکتور در جدول ۲ آورده شده است. نمودار مربوط به ظرفیت نهایی ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا rpm ‏۱۰ در دمای ۲۷۶/۱۵ K و فشار اولیه ۲/۹ MPa در شکل ۴ رسم شده است. مقادیر عددی ظرفیت‌های ذخیره‌سازی محاسبه شده در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که در شکل ۴ قابل مشاهده است، استفاده از همزن ظرفیت ذخیره‌سازی کربن دی اکسید هیدرات شده را افزایش داده است. ظرفیت ذخیره‌سازی در حالت سکون عمودی و افقی به‌ترتیب ۶۰/۳۵ و ۶۲/۰۹ است. درحالی‌که استفاده از همزن الاکلنگی با سرعت ۱۰ rpm میزان ظرفیت ذخیره‌سازی را نسبت به‌حالت سکون عمودی و قائم به‌ترتیب به‌میزان ۷۲/۶ و ۶۷/۷٪ افزایش داده است. با توجه به اینکه در حالت سکون افقی سطح انتقال جرم بیشتر از سکون عمودی است، میزان و سرعت انتقال گاز کربن دی اکسید به فاز مایع در حالت سکون افقی بیشتر است که باعث افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی خواهد شد. استفاده از همزن با از بین بردن مقاومت انتقال جرم نفوذی در فاز مایع باعث افزایش سرعت و میزان انتقال گاز کربن دی اکسید به فاز مایع خواهد شد که نتیجه آن افزایش مقدار ظرفیت ذخیره‌سازی است. مقادیر عددی درصد تبدیل آب به هیدرات در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار تبدیل آب به هیدرات مربوط به‌حالت اختلاط با استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm است. سرعت میانگین رشد هیدرات در ۵۰۰ min اول فرآیند تشکیل هیدرات در شکل ۵ نشان داده شده است و مقادیر عددی مربوط به آن در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲ اثر دور همزن بر پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در دمای ۶۷۲/۵۱ K و فشار اولیه ۲/۹ aPM

دور همزن	مول‌های جذب شده (mmol/mol)	ظرفیت ذخیره‌سازی (v/v)	درصد تبدیل (٪)	سرعت رشد هیدرات در ۵۰۰ min (mmol/mol.min)
ساکن عمودی	۵۴/۱۹	۶۰/۳۵	۳۵/۵۲	۰/۰۸۶۹۰۶
ساکن افقی	۵۵/۹۸	۶۲/۰۹	۳۶/۵۹	۰/۰۹۸۴۲۶
سرعت ۲ rpm	۶۹/۲۲	۷۵/۲۹	۴۵/۳۳	۰/۱۰۷۳۵
سرعت ۴ rpm	۷۷/۰۹	۸۳/۰۴	۵۰/۱۹	۰/۱۱۹۲۵
سرعت rpm	۹۹/۹۱	۱۰۴/۱۴	۶۵/۳۲	۰/۱۵۴۳۶



شکل ۴ ظرفیت ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا ۱۰ rpm در دمای K ۲۷۶/۱۵ و فشار اولیه ۲/۹ MPa



شکل ۵ سرعت متوسط رشد هیدرات کربن دی اکسید در ۵۰۰ min اول فرآیند در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا rpm ۱۰ در دمای ۲۷۶/۱۵ K و فشار اولیه ۲/۹ MPa

همان‌طور که در شکل ۵ و جدول ۲ قابل مشاهده است، با افزایش سرعت همزن، سرعت رشد هیدرات افزایش یافته است که دلیل آن کاهش مقاوت انتقال جرم نفوذی در فاز مایع در اثر اختلاط بهتر است. بهترین نتایج مربوط به استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm است. سرعت رشد هیدرات در حالت سکون عمودی، سکون افقی و همچنین در حالت استفاده از همزن با سرعت rpm ۱۰ به‌ترتیب ۰/۰۸۶۹۰۶، ۰/۰۹۸۴۲۶ و mmol/mol.min ۰/۱۵۴۳۶۰ است. استفاده از همزن با سرعت rpm ۱۰ ، سرعت متوسط رشد هیدرات را در ۵۰۰ min اول فرآیند تشکیل هیدرات نسبت به‌حالت سکون عمودی و سکون افقی به‌ترتیب به میزان ۷۷/۶ و ۵۶/۸٪ افزایش داده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر دور همزن بر میزان جذب گاز، سرعت رشد هیدرات، ظرفیت ذخیره‌سازی و همچنین درصد تبدیل آب به هیدرات در یک رآکتور الاکلنگی حجم ثابت– دما ثابت در دمای K ۲۷۸/۱۵ و فشار ۲/۹ MPa بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد استفاده از همزن با بهبود اختلاط و کاهش مقاومت انتقال جرم نفوذی، ضریب انتقال جرم را افزایش داده که باعث بهبود پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات شده است. بهترین نتایج مربوط به استفاده از همزن الاکلنگی با سرعت rpm ۱۰ بود. استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm میزان جذب گاز را نسبت به حالت‌های سکون عمودی و افقی به‌ترتیب ۸۴/۴ و ۷۸/۵٪ افزایش داد. همچنین در این دور همزن، میزان ظرفیت ذخیره‌سازی نسبت

به‌حالت سکون عمودی و قائم به‌ترتیب به‌میزان ۷۲/۶ و ۶۷/۷٪ افزایش یافته است. استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm، سرعت متوسط رشد هیدرات را در ۵۰۰ min اول فرآیند تشکیل هیدرات نسبت به‌حالت سکون عمودی و سکون افقی به‌ترتیب به‌میزان ۷۷/۶ و ۵۶/۸٪ افزایش داده است.

مراجع

[1]. Nicholls, R. J., & Leatherman, S. P. (1996). Adapting to sea-level rise: Relative sea-level trends to 2100 for the United States. Coastal Management, 24(4), 301-324, doi.org/10.1080/08920759609362298.

[2]. Pahlavanzadeh, H., Mohammadi, S., Mohammadi, A. H. (2019). Experimental measurement and thermodynamic modeling of hydrate dissociation conditions for (CO_2 + TBAC + Cyclopentane + Water) system, The Journal of Chemical Thermodynamics, doi:10.1016/j.jct.2019.105979.

[3]. Unfccc, V. (2015). Adoption of the Paris Agreement. I: proposal by the president (Draft Decision). United Nations Office, Geneva (Switzerland), 32.

[4]. Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO_2 capture by absorption and adsorption. Aerosol and Air Quality Research, 12(5), 745-769, doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132 .

[5]. Vega, F., Baena-Moreno, F. M., Fernández, L. M. G., Portillo, E., Navarrete, B., & Zhang, Z. (2020). Current status of CO_2 chemical absorption research applied to CCS: Towards full deployment at industrial scale, Applied Energy, 260, 114313, doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114313.

[6]. Borhani, T. N., & Wang, M. (2019). Role of solvents in CO_2 capture processes: The review of selection and design methods, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 114, 109299, doi.org/10.1016/j.rser.2019.109299.

[7]. Ochedi, F. O., Yu, J., Yu, H., Liu, Y., & Hussain, A. (2021). Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review, Environmental Chemistry Letters, 19, 77-109.

[8]. Yu, H., Li, J., Zhang, Y., Yang, S., Han, K., Dong, F., & Huang, H. (2019). Three-in-one oxygen vacancies: whole visible-spectrum absorption, efficient charge separation, and surface site activation for robust CO_2 photoreduction, Angewandte Chemie International Edition, 58(12), 3880-3884, doi.org/10.1002/anie.201813967.

[9]. Li, S. F., Liu, Z. H., & Wang, X. J. (2019). A comprehensive review on positive cold energy storage technologies and applications in air conditioning with phase change materials, Applied Energy, 255, 113667, doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113667.

[10]. Zhang, Y., Song, Y., Jin, H., Wu, T., Xiao, H., Xiang, Y., & Shao, L. (2023). Study on CO_2 absorption by novel choline chloride-diethylenetriamine-water deep eutectic solvents in a rotor-stator reactor, Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 184, 109299, doi.org/10.1016/j.cep.2023.109299.

[11]. Mohammadi, A., & Jodat, A. (2019). Investigation of the kinetics of TBAB+ carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material, Journal of Molecular Liquids, 293, 111433, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111433.

[12]. Cheng, C., Wang, F., Tian, Y., Wu, X., Zheng, J., Zhang, J., & Zhao, J. (2020). Review and prospects of hydrate cold storage technology, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 117, 109492, doi.org/10.1016/j.rser.2019.109492.

[13]. Wang, X., Zhang, F., & Lipiński, W. (2020). Carbon dioxide hydrates for cold thermal energy storage: A review. Solar Energy, 211, 11-30, doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.035.

[14]. Wang, F., Xia, X., Lv, Y., Cheng, C., Yang, L., Zhang, L., & Song, Y. (2022). Experimental study on the thermodynamic performance of a novel tetrabutylammonium bromide hydrate cold storage system, Journal of Energy Storage, 48, 103980, doi.org/10.1016/j.est.2022.103980.

[15]. Sloan, D. (2011) Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. Boston: Gulf Professional Publishing, 1-11.

[16]. Sloan Jr, E. D., & Koh, C. A. (2007). Clathrate hydrates of natural gases, 3rd ed. ed: CRC Press, Taylor & Francis Group.

[17]. Seif, M., & Kamran-Pirzaman, A. (2020). Prediction of gas and refrigerant hydrate equilibrium conditions with and without thermodynamic inhibitors using simple empirical correlations, Journal of Petroleum Science and Technology, 10(4), 61-72, 10.22078/JPST.2021.4337.1700.

[18]. Ghaani, M. R., Schicks, J. M., & English, N. J. (2021). A review of reactor designs for hydrogen storage in clathrate hydrates, Applied Sciences, 11(2), 469, doi.org/10.3390/app11020469.

[19]. Egenolf-Jonkmanns, B., Bruzzano, S., Deerberg, G. (2011). Properties and application of additive enhanced CO_2 hydrates.

[۲۰]. محمدی، ا.، القاصی، ا. و عظیمی، ع. (۲۰۱۷). بررسی اثر فشار بر زمان القا و میزان مول‌های متان جذب شده در فرآیند تشکیل هیدرات شبه کلاتریت در سیستم آب + TBAC+ متان، پژوهش نفت، ۲۷(۹۶): ۱۶۰-۷۰.

[۲۱]. محمـدی، ا.، پاکـزاد، م. و عظیمـی، ع. (۲۰۱۷). اندازه‌گیـری میـزان گاز مصرفـی در فرآینـد تشـکیل هیـدرات کربن‌دی‌اکسـید در سیسـتم آب+ کربن‌دی‌اکسـید+ تتـرا ان بوتیـل آمونیـوم فلورایـد، پژوهـش نفـت، ۲۷(۱-۹۶):۱۶۴-۷۲.

[۲۲]. محمـدی، ا.، عـرب اسـدی، ز.، جهانگیـری، ع. و یـاری فـرد، ع (۲۰۱۷). پیش‌بینـی شـرایط ترمودینامیکـی تشـکیل هیدرات‌هـای شـبه کلاتریـت بـرای سیسـتم هـای (متـان / کربـن دی اکسـید / نیتـروژن) + TBAC + آب بـا اسـتفاده از شـبکه‌های عصبـی مصنوعـی، پژوهـش نفـت، ۲۶(۵-۹۵)، ۲۵-۱۵.

[23]. Arjang, S., Manteghian, M., & Mohammadi, A. (2013). Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa, Chemical Engineering Research and Design, 91(6),1050-4,doi.org/10.1016/j.cherd.2012.12.001.

[24]. Kamran-Pirzaman, A., Pahlavanzadeh, H., & Mohammadi, A. H. (2013). Hydrate phase equilibria of furan, acetone, 1, 4-dioxane, TBAC and TBAF, The Journal of Chemical Thermodynamics, 64:151-8, doi.org/10.1016/j.jct.2013.04.012.

[25]. Mohammadi, A., Manteghian, M., Haghtalab, A., Mohammadi, A. H., & Rahmati-Abkenar, M. (2014). Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS, Chemical Engineering Journal, 237:387-95, doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.026.

[26]. Mohammadi, A., Manteghian, M., & Mohammadi, A. H. (2013). Dissociation data of semiclathrate hydrates for the systems of tetra-n-butylammonium fluoride (TBAF)+ methane+ water, TBAF+ carbon dioxide+ water, and TBAF+ nitrogen+ water, Journal of Chemical & Engineering Data, 58(12), 3545-50, doi.org/10.1021/je4008519.

[27]. Li, Y., Gambelli, A. M., Rossi, F., & Mei, S. (2021). Effect of promoters on CO_2 hydrate formation: Thermodynamic assessment and microscale Raman spectroscopy/hydrate crystal morphology characterization analysis, Fluid Phase Equilibria, 550:113218, doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113218.

[28]. Ganji, H., Manteghian, M., & Mofrad, H. R. (2007). Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity, Fuel Processing Technology, 88(9), 891-5, doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.04.010.

[29]. Ganji, H., Manteghian, M., Omidkhah, M. R., & Mofrad, H. R. (2007). Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity, Fuel, 86(3), 434-41, doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.032.

[30]. Farhadian, A., Heydari, A., Maddah, M., Hosseini, M. S., Sadeh, E., Peyvandi, K., & Varaminian, F. (2022). Renewable biosurfactants for energy-efficient storage of methane: An experimental and computational investigation, Chemical Engineering Journal, 427, 131723, doi.org/10.1016/j.cej.2021.131723.

[31]. Abedi-Farizhendi S.,Mohammadi A.H.,Mohammadi A.,Iranshahi M.,Manteghian M. (2019). Kinetic study of methane hydrate formation in the presence of carbon nanostructures, 16, 657-68, doi.org/10.1007/s12182-019-0327-5.

[32]. Mohammadi, A., Manteghian, M., Mohammadi, A. H., & Jahangiri, A. (2017). Induction time, storage capacity, and rate of methane hydrate formation in the presence of SDS and silver nanoparticles, Chemical Engineering Communications 204(12),1420-7, doi.org/10.1080/00986445.2017.1366903.

[33]. Arjang, S., Manteghian, M., & Mohammadi, A. (2013). Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa, Chemical Engineering Research and Design, 91(6),1050-4,doi.org/10.1016/j.cherd.2012.12.001.

[34]. Hassan, H., Javidani, A. M., Mohammadi, A., Pahlavanzadeh, H., Abedi-Farizhendi, S., & Mohammadi, A. H. (2021). Effects of graphene oxide nanosheets and Al_2O_3 nanoparticles on CO_2 uptake in semi-clathrate hydrates, Chemical Engineering & Technology, 44(1), 48-57, doi.org/10.1002/ceat.202000286.

[35]. Javidani, A. M., Abedi-Farizhendi, S., Mohammadi, A., Hassan, H., Mohammadi, A. H., Manteghian MJJoML (2020). The effects of graphene oxide nanosheets and Al_2O_3 nanoparticles on the kinetics of methane+ THF hydrate formation at moderate conditions, 316,113872.

[36]. Javidani, A. M., Abedi-Farizhendi, S., Mohammadi, A., Mohammadi, A. H., Hassan, H., & Pahlavanzadeh, H. (2020). Experimental study and kinetic modeling of R410a hydrate formation in presence of SDS, tween 20, and graphene oxide nanosheets with application in cold storage, Journal of Molecular Liquids, 304, 112665, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112665.

[37]. Manteghian, M., Safavi, S. M. M., & Mohammadi, A. (2013). The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1, 4-dioxane, Chemical engineering journal, 217, 379-84, doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.014.

[38]. Mohammadi, A., Manteghian, M., Haghtalab, A., Mohammadi, A. H., & Rahmati-Abkenar, M. (2014).

Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS, Chemical engineering journal, 237, 387-95, doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.026.
[39]. Mohammadi, A., Pakzad, M., Mohammadi, A. H. & Jahangiri, A. (2018) Kinetics of (TBAF + CO_2) semi-clathrate hydrate formation in the presence and absence of SDS, Petroleum Science, 15(2), 375–84, doi:10.1007/s12182-018-0221-6.
[40]. Mohammadi, A. (2020). The roles TBAF and SDS on the kinetics of methane hydrate formation as a cold storage material, Journal of Molecular Liquids, 309:113175, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113175.
[41]. Roosta, H., Varaminian, F., & Khosharay, S. (2014). Experimental study of CO_2 hydrate formation kinetics with and without kinetic and thermodynamic promoters, Scientia Iranica, 21(3), 753-762.
[42]. Gootam, D., Gaikwad, N., Kumar, R., & Kaisare, N. (2021). Modeling growth kinetics of methane hydrate in stirred tank batch reactors, ACS Engineering Au, 1(2), 148-59, doi.org/10.1021/acsengineeringau.1c00012.
[43]. Bian, H., Ai, L., Heng, J. Y., Maitland, G. C. (2023). Effects of chemical potential differences on methane hydrate formation kinetics, 452:139084, doi:10.1016/j.cej.2022.139084.
[44]. Li, A., Jiang, L., & Tang, S. (2017). An experimental study on carbon dioxide hydrate formation using a gas-inducing agitated reactor, Energy, 134:629-37, doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.023.
[45]. Munck, J., Skjold-Jørgensen, S., & Rasmussen, P. (1988). Computations of the formation of gas hydrates, Chemical Engineering Science, 43(10), 2661-72, doi.org/10.1016/0009-2509(88)80010-1.
[46]. Parrish, W. R., & Prausnitz, J. M. (1972). Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 11(1), 26-35, doi.org/10.1021/i260041a006.
[47]. Smith, J. M. (2005) Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 8th edition, New York: Mcgraw-Hill, 1-741.
[48]. McCain Jr, W. D. (1973). Properties of petroleum fluids, 2nd edition, McCain, William, Amazon, 1-560
[49]. Manteghian, M., Safavi, S. M. M., & Mohammadi, A. (2013). The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1, 4-dioxane, Chemical engineering journal, 217, 379-384, doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.014.

فرآیند سولفورزدایی اکسایشی میعانات گازی با کمک کاتالیزگر جدید نانوذره مغناطیسی هسته-پوسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene$ در حضور $S_2O_8^{-2}$ و H_2O_2

سعید سلطانی داربیدی[۱]، عبدالرضا مقدسی[*۱]، عزت الله جودکی[*۱]، کیوان قدرتی[۲] و حامد رشیدی[۳]
۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران
۲- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
۳- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۳

چکیده

ترکیبات سولفوره به‌صورت سنتی یک آلودگی برای سوخت‌های مایع هیدروکربنی هستند .اکسایش ترکیبات حاوی گوگرد روشی بسیار مناسب جهت حذف این ترکیبات و ایجاد سوخت‌های با محتوای گوگرد بسیار پایین است. در این تحقیق اکسایش دسته بسیار گسترده ای از ترکیبات گوگردی در میعانات گازی با کمک پراکسید اکسیژن در یک سیستم دو فازی مایع- مایع با کمک $S_2O_8^{-2}$ تثبیت شده برروی نانو ذره مغناطیسی هسته- پوسته- پوسته Fe_3O_4 @SiO_2 @Poly-ionene تحت شرایط اتمسفری مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر متغیرهای مختلفی از جمله دما، زمان واکنش ،حلال‌های استخراج و نسبت حجم اکسیدان به میعانات گازی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق مشخص گردیده که سرعت واکنش حذف اکسایشی ترکیبات گو گردی با افزایش دما و نیز نسبت H_2O_2 به میعانات گازی افزایشی می باشد. در این تحقیق به‌خوبی مشخص گردد، که در شرایط اتمسفری بیشتر از ۹۸/۷٪ ترکیبات گوگردی موجود در میعانات در دمای بهینه $۵۰ °C$ طی مدت ۱۲۰ min حذف می‌گردید. در این تحقیق مشخص گردید که با تغییر حلال استخراج نهایی از آب به محلول سود/ متانول/ آب به‌طور چشم‌گیری حذف ترکیبات گوگردی افزایش می‌یابد. سرعت بالای حذف ترکیبات گوگردی اکسید شده در میعانات گازی با کمک متانول رامی‌توان با افزایش حلالیت ترکیبات سولفونی حاصل از اکسایش در این حلال و عدم انتقال هیدروکربن‌ها به حلال بسیار قطبی متانول توضیح داد. نتایج نشان داده که سولفور کل موجود در میعانات گازی مورد بررسی در شرایط اتمسفری $۵۰ °C$ و نسبت H_2O_2 (۳۰٪) میعانات گازی در حلال استخراج محلول سود/ متانول/ آب بیشترین کاهش را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: کاتالیست هتروژن، نانو ذرات مغناطیسی، آیونن، ساختار هسته- پوسته- پوسته، سولفورزدایی.

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی a-moghadassi@araku.ac.ir
e-joudaki@araku.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4890.3185)

مقدمه

اقدامات سختگیرانه ای برای محتوای گوگردی در سوخت خودروها در کشورهای دنیا وجود دارد تحقیق در مورد روش های نوین ای برای خالص سازی سوخت ها از محتوای گوگردی در جریان است. در بسیاری از کشورهای پیشرفته همانند ژاپن و آمریکا بیشینه محتوای گوگرد سوخت خودرو ppm ۵۰ است [۱-۵]. دسته‌های اصلی ترکیبات گوگردی در گاز و نفت عبارتند از تیول‌ها، دی آلکیل و سیکلو آلکیل سولفیدها، آریل آلکیل سولفیدها و ترکیبات گوگردی هیدروسیلی به ویژه استرتیوفن‌ها. محتوای سولفور میعانات گازی پالایشگاه گاز ایلام بیش از ppm ۴۱۵۰ می‌باشد، که مقدار بسیار بالایی است و لزوم حذف و کاهش این مقدار تا حد استاندارد ضروری است. روش‌های مختلفی برای سولفورزدایی در دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرد. تکنیک‌های هیدروسولفورزدایی (HDS)، سولفورزدایی استخراجی، سولفورزدایی زیستی و سولفورزدایی اکسایشی از مهمترین روش‌های حذف محتوای گوگردی سوخت می‌باشد [۶-۹]. روش HDS تکنیکی مرسوم در نمونه‌های بسیار زیاد در صنعت می‌باشد که برای نفت خام و سوخت‌ها به کار می‌رود. در فرآیند HDS ، ترکیبات آلی گوگردی مختلف واکنش‌پذیری متفاوتی دارند. معمولاً سولفیدهای آلیفاتیک، تیول‌ها، تیوفن‌ها و حتی بنزوتیوفن‌ها نسبتاً ساده گوگردزدایی می‌شوند زیرا ساختار مولکولی انعطاف‌پذیر آنها این امکان را فراهم می‌کند که اتم گوگرد به سایت‌های فعال کاتالیستی دسترسی پیدا کند. با این وجود DBT ماهیتاً ساختار مولکولی مسطحی دارد و اتم‌های کربن متصل به اتم گوگرد از نزدیک شدن اتم گوگرد به سایت‌های فعال کاتالیستی ممانعت می‌کنند. تحقیقات اولیه نشان داده است که از بین ترکیبات گوگردی بسیار متفاوتی که در گازوئیل وجود دارد، تعدادی از ترکیبات گوگردی نظیر تیول‌ها، سولفیدها و دی سولفیدها ساده‌تر تبدیل می‌شوند. واکنش‌پذیری ترکیبات گوگردی سه حلقه‌ای در فرآیند HDS به ترتیب زیر کاهش می‌یابد [۱۰-۱۱].

دی بنزوتیوفن‌ها < بنزوتیوفن‌ها < تیفون‌ها

همچنین در برش نفتا، واکنش‌پذیری تیوفن در فرآیند HDS در مقایسه با تیول‌ها، سولفیدها و دی سولفیدها بسیار کمتر است [۱۲-۱۳]. به‌طور مشابه، در مورد برش گازوئیل واکنش‌پذیری مشتقات آلکیل دار نظیر ۴-متیل دی بنزوتیوفن (MDBT-۴) و ۴، ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن بسیار کمتر از ترکیبات گوگردی دیگر گزارش شده است [۱۳-۱۴].

کابی و همکاران با آنالیز دقیق ترکیبات گوگردی موجود در گازوئیل سبک گوگردزدایی شده با فرآیند HDS، تعداد چهل و دو ترکیب از مشتقات آلکیل‌دار بنزوتیوفن و بیست و نه ترکیب از مشتقات آلکیل دار دی بنزوتیوفن را شناسایی کرده‌اند. در این بین مشخص شده است که ترکیب 4,6- DMDBT حتی بعد از فرآیند گوگردزدایی شدید با روش HDS باقی مانده است [۱۵-۱۶].

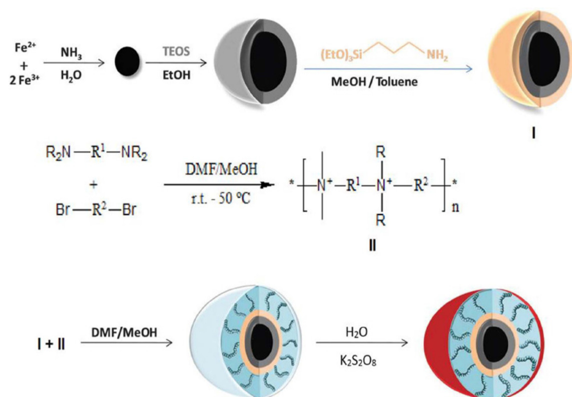
با توجه به قطبیت بالای محصولات اکسایشی گوگرد نسبت به هیدروکربن‌ها می‌توان آنها را با کمک روش‌های شناخته شده شیمیایی و فیزیکی از یکدیگر جدا نمود، روش‌های همچون تقطیر، استخراج مایع-مایع، و یا روش‌های جذبی از جمله این روش‌ها است تا به امروز کاتالیست‌ها و اکسایشگرهای مختلفی برای حذف گوگرد معرفی شده‌اند، واکنشگر فننون Fenton's reagent [۱۷]، نمک‌های فرات [۱۸-۱۹]، هیدروژن پروکسید [۲۰-۲۷]، اوزون و سوپر اکسید فلزات واسطه [۲۸]، هیدرو پلی اسیدها [۲۹-۳۱]، مز پروس‌های زیرویید KIT -۱ [۳۲]، ترکیبات حاوی آلومینیوم [۳۳]، چارچوب‌های ملکولی آلی (MOF) [۳۴-۳۷]، یون‌های مایع [۳۸] و پلی استرها مانند متال [۳۹] از آن جمله می‌باشد. هیدروژن پراکسید ماده صنعتی، ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست است، در نتیجه گزینه بسیار مناسبی برای اکسایش ترکیبات گوگردی در فاز مایع است.

هیدروژن پراکسید در واکنش با سوخت‌های هیدروکربنی و محتوای گوگردی آنها مایعی غیرقابل امتزاج است، در نتیجه برهم کنش آن با ترکیبات گوگردی کاهش یافته، راندمان پایین و زمان بالای واکنش را موجب می‌شود .کاتالیست‌های انتقال فاز برای حل این معضل کاربرد مناسبی دارند. در حقیقت این کاتالیست‌ها خاصیت آمفی فیلیک داشته و در بین دو فاز آبی حاوی هیدروژن پراکسید و فاز نفتی حاوی ترکیبات گوگردی قرار می‌گیرد و باعث می‌شود تا واکنش میان اکسیدان و ترکیبات گوگردی مؤثر واقع شود [۴۳-۴۰]. به بیان دیگر عوامل انتقال فاز انتقال جرم را بین دو فاز قطبی- غیر قطبی ممکن می‌سازند .اما عیب اساسی عوامل انتقال فاز مشکل جداسازی آنها از دو فاز، پایداری، بازیابی و استفاده مجدد آنهاست این دلایل استفاده از کاتالیست‌های انتقال فاز در صنعت را محدود می‌سازد.

دردهه گذشته نانو ذرات و میکرو ذرات مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. دلیل این استقبال خاصیت منحصر به فرد مغناطیسی آنهاست که کاربردهای گسترده‌ای به آنها می‌بخشد . نانو ذرات مغناطیسی دارای مزایای دیگری نیز می‌باشند ازجمله آنها می‌توان به مؤثر و کارا بودن، سهولت دسترسی و وجود ناحیه سطحی بالا برای بارگذاری، پایداری مناسب اشاره نمود [۴۴].

نانو کاتالیست‌های تثبیت شده با فیلترکردن و یا سانتریفیوژ، قابل جداسازی هستند. اما این روش باعث هیدروفن مقداری از کاتالیست و کاهش فعالیت آن در بسیاری از واکنش‌ها می‌شود. برای غلبه براین معایب نانو ذرات مغناطیسی معرفی شده‌اند. ذرات مغناطیسی را می‌توان به سادگی با کمک یک میدان مغناطیسی خارجی مانند آهن ربا از محیط واکنش جدا نمود. به دلیل مزایای این ترکیبات, نانوکاتالیست‌های مغناطیسی که برتری ویژه‌ای بر نانوذرات غیر مغناطیسی دارند، بسیار مورد توجه دانشمندان قرارگرفته است. گروه‌های مختلفی از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دارشده سنتز و دردسته‌های گسترده‌ای از واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند .کاتالیست‌های اکسایشی [۴۵] هیدروژن‌دار کردن [۴۹-۴۶]، جفت‌کننده‌های C-C [۵۳-۵۰]، هیدروکسیل‌دار کردن الفین‌ها [۵۱]، آمین‌دارکردن [۵۲]، آبدهی به نیترل‌ها [۵۳] و واکنش‌های کاتالیتیکی [۵۴]، از جمله کاربرد این نوع از ترکیبات می‌باشند.

در این تحقیق ازیک نانوکاتالیست هسته- پوسته- پوسته با ساختار $Fe_3O_4@SiO_2$ @Polyionene (شکل ۱) در حضورپروکسایداکسایشی از میعانات گازی حاصل از پالایشگاه گاز ایلام استفاده شده است.



شکل ۱ روش تهیه نانو کاتالیست مغناطیسی Fe_3O_4 @SiO_2 @Polyionene

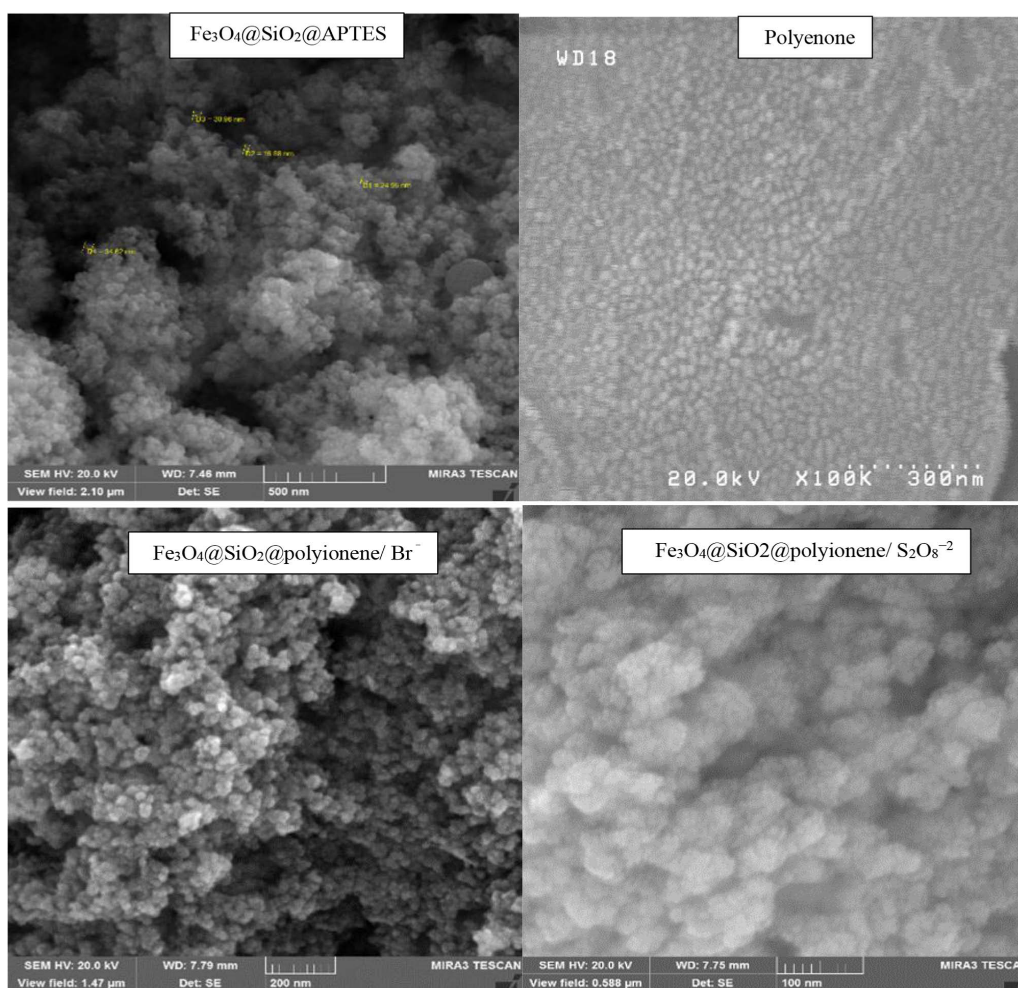
بخش تجربی

همه وسایل و مواد شیمیایی شرکت‌های فلوکا، مرک و یا سیگما تهیه شده‌اند.خالص‌سازی ویژه برای هیچ کدام از مواد خریداری شده انجام نگردیده است. محصولات سنتزی با کمک روش‌های طیف سنجی (FT-IR ،HNMR ،CNMR ،SEM ،TEM) و یا روش‌های شیمیایی و فیزیکی (TLC , m.p , b.P) شناخته شده شناسایی گردید.

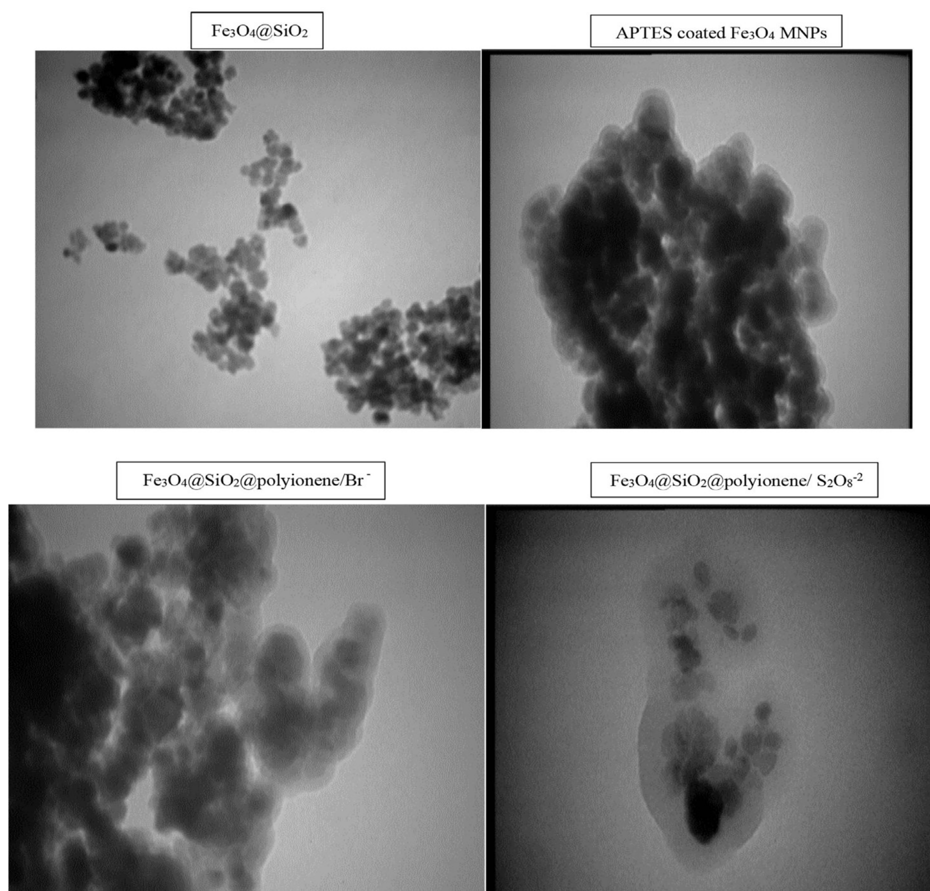
دستگاه طیف سنجی مادون قرمز مورد استفاده Sli-mad24FT-IR 8400 بود. طیف‌های H NMR وCNMR توسط دستگاه DPX-500 ساخت شرکتBruker آمریکا با قدرت 500MHZ در حلال‌های CDCL3

DMSO D6- و مرجع داخلی TMS گرفته شد. نقطه ذوب توسط دستگاه Electro thermal 9300 ساخت انگلستان اندازه‌گیری گردید اشعه ایکس با کمک دستگاه XRD Elmer مدل pyris6 و کالری متر اسکن تفاضلی DSC با دستگاه Perkin Elmer مدل Pyris Diamokd بررسی گردید. ترمو گرام‌ها برای ۵ mg پودر نمونه به دست آمده از محیط تا ۵۵۰ °C با سرعت افزایش حرارت ۱۰ °C min^{-1} تحت اتمسفر نیتروژن اندازه‌گیری شد. مورفولوژی اندازه نانو ذرات با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips Xl30 با لایه طلا و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zciss -Emloc-80Kv تعیین گردیدکه تصاویر به دست آمده از نتایج آزمایش در ذیل مشاهده میفرمایید. (شکل ۲ و ۳).

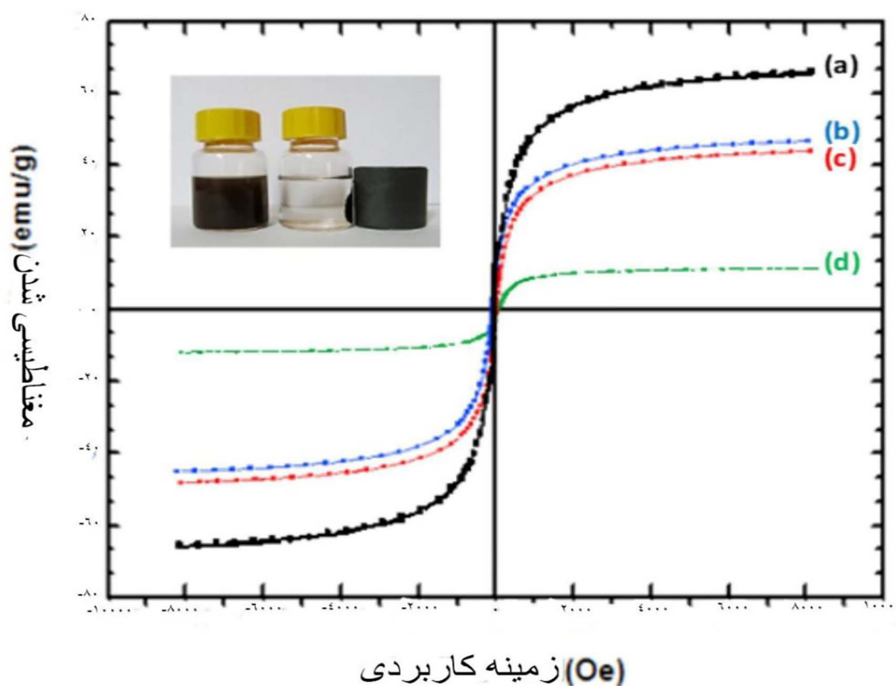
نانوذرات با کمک حمام اولتراسونیک درآب دیونیزه ۱۰ min به‌صورت یکنواخت پخش گردید و خواص مغناطیسی نانوذرات سنتزی با کمک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل BHV-55 اندازه‌گیری شد (شکل۴) جداسازی مغناطیسی با کمک یک آهنربای 1T تسلا انجام شد. دیگر مواد مورد استفاده محلول NaOH ۳۰ ٪، آب اکسیژنه ۳۰٪ بودند. میعانات مورد استفاده از پالایشگاه گاز ایلام تهیه گردید.



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات تهیه شده



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات تهیه شده



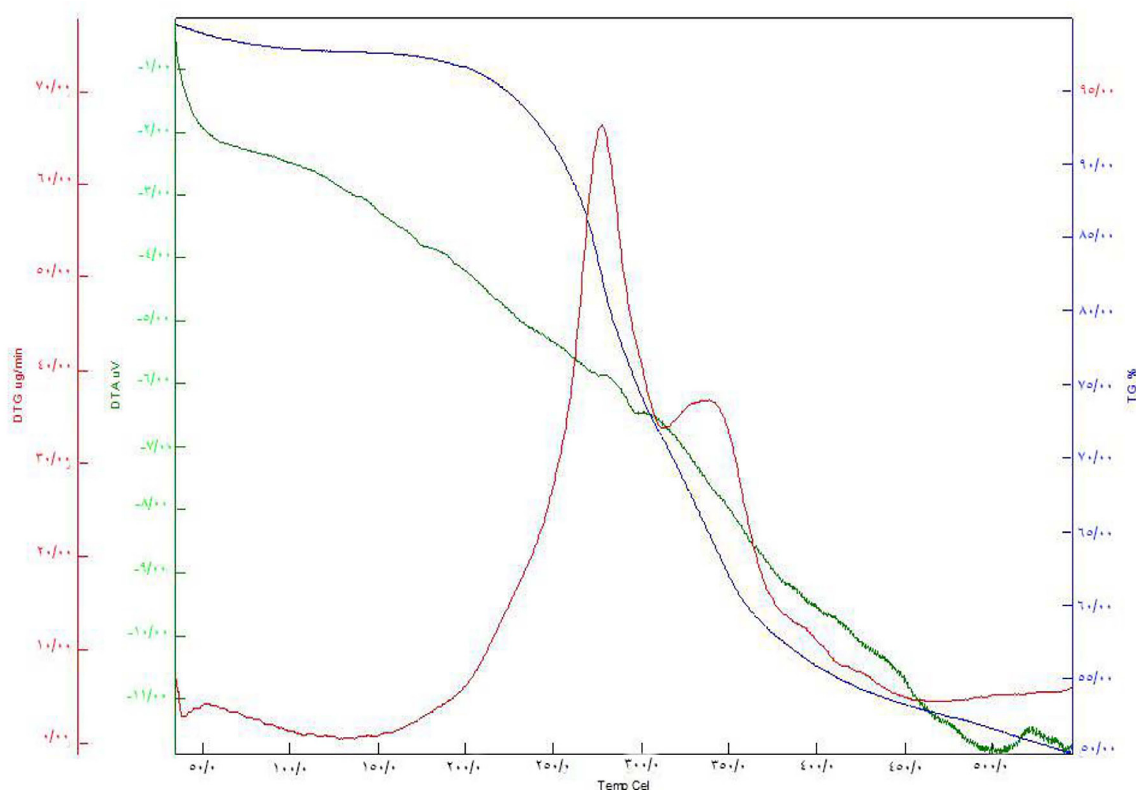
شکل ۴ منحنی به دست آمده مغناطیسی نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای محیط
(A)Fe_3O_4 ،(B) Fe_3O_4@SiO_2 ،(C) Fe_3O_4@SiO_2@APTES ،(D) Fe_3O_4@SiO_2@POLYIONENE/$S_2O_8^{-2}$

تهیه کاتالیست

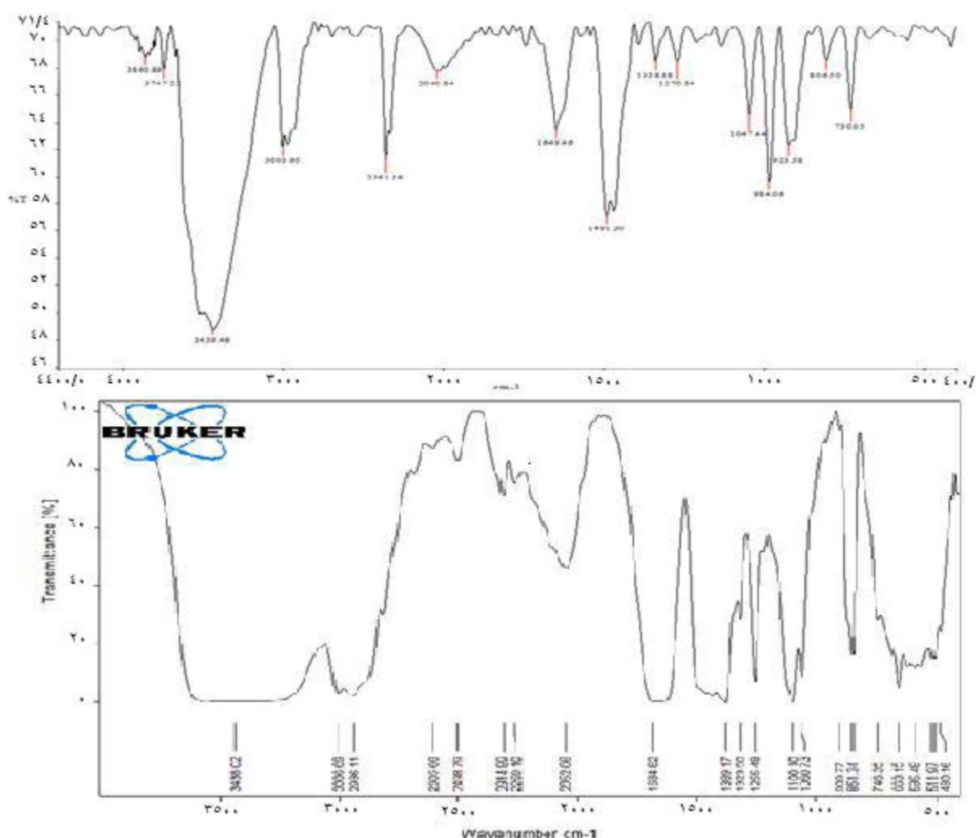
تمامی مراحل تهیه پلی آیونن، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نانوذرات مغناطیسی پوشش‌دار شده با سیلیکا SiO_2، سطح اصلاح شده SiO_2 با کمک آمینو پروپیل در پژوهش‌های قبل گزارش شده است [۵۵-۵۷].

تهیه کاتالیست حاوی $S_2O_8^{-2}$ نانوذرات مغناطیسی هسته -پوسته- پوسته $S_2O_8^{-2}$ / Fe_3O_4 @ SiO_2 @Polyionene

۰/۵ g نانوذرات مغناطیسی ($S_2O_8^{-2}/Fe_3O_4$ @SiO_2 @Polyionene) که در مرحله قبل تهیه شده در ۱۰ ml آب با کمک حمام التراسونیک به مدت ۳۰ min به‌صورت یکنواخت پخش شده سپس ۰/۳۷ g $K_2S_2O_8$ در ۱۰ ml آب حل و به مدت ۱ min به محلول به‌صورت یکنواخت پخش شده نانو ذره مغناطیسی حاوی Br^- اضافه گردید .محلول به دست آمده به مدت دو ساعت به هم زده شد. رسوب خاکستری روشن ایجاد شده و با کمک آهنربا جداسازی و با ۵ ml آب شستشو شد. همچنین، در شکل ۵ منحنی ترموگراویمتری (Fe_3O_4@SiO_2@polyionene)(TGA) نشان می‌دهد. در شکل ۶ الف: طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ (FT-IR) (Fe_3O_4@Sio_2@polyionene Br^-) و در شکل ۶ (ب) طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ $S_2O_8^{-2}$(B) Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene نشان داده می‌شوند. کلیه اجزای تشکیل دهنده میعانات گازی در جدول ۱ آمده است.



شکل ۵ منحنی ترموگراویمتری (Fe_3O_4@SiO_2@polyionene)(TGA)



شکل ۶ طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ
الف) Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene Br^- (FT-IR)
ب) Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene S_2O_{8-2}

جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده معاینات گازی مورد استفاده شده

۶۰ وزن مخصوص/۶۰ (فارنهایت)	۰/۷۲۶۳
پارافین‌ها	۶۹/۹۳۵ (٪wt)
الفین‌ها	صفر (٪wt)
نفتن‌ها	۱۷/۵ (٪wt)
ترکیبات گوگردی	۰/۴۱۵ (٪wt)
آروماتیک‌ها	۱۸/۱۵ (٪wt)
ترکیبات نیتروژن	صفر (٪wt)

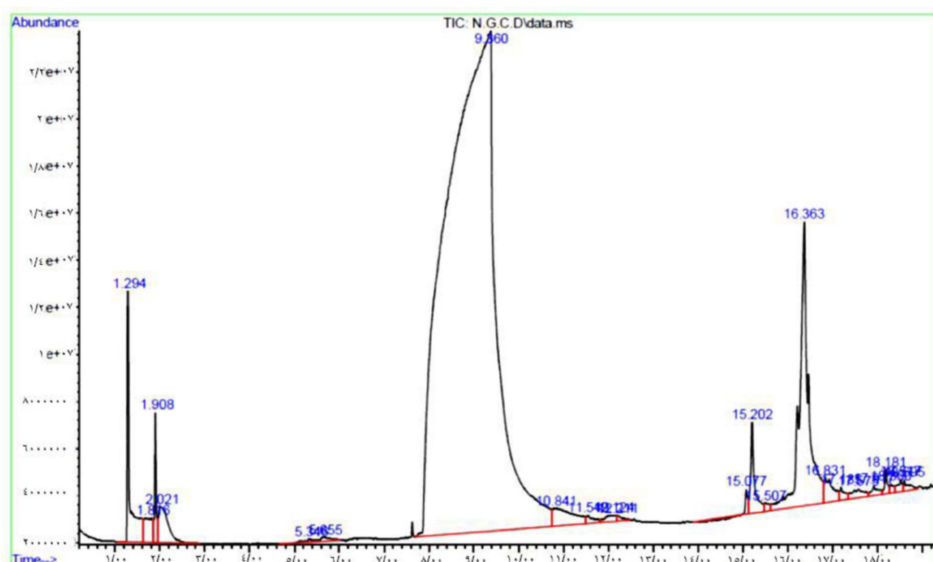
روش سولفورزدایی با کمک نانوکاتالیست مغناطیسی تهیه شده نانوذرات مغناطیسی هسته -پوسته- پوسته $S_2O_8^{-2}/Fe_3O_4$ @SiO_2 @Polyionene

۰/۵ g کاتالیست به ۵۰ ml میعانات گازی تهیه شده اضافه و حرارت داده شده است. محلول H_2O_2 به دقت و به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه گردید. مخلوط تا دمای اتاق سرد شد. نانوذرات مغناطیسی با کمک یک آهنربا خارج شد، ترکیبات گوگردی اکسید شده از مخلوط دو فازی به صورت جداسازی گردیده T با آب چندبار شستشو داده شد. سپس فاز آلی با کمک Na_2SO_4 بدون آب خشک گردید و فیلتر شده، فاز آلی با ۱۰ ml متانول شستشو داده شد.

محتوای گوگردی فاز آلی جداشده با کمک دستگاه GC-MAS مدل Agilent GC-7890A و با ستون HP- Poner بررسی گردید. غلظت کل سولفور موجود با آنالیز سولفور HDRIA BA-SLFA-2800 اندازه گیری شد (شکل ۷).

بحث و نتایج

برای یافتن شرایط بهینه، واکنش‌های مختلفی با تغییر مقدار کاتالیست، دما، مقدار اکسیدان و حلال‌های مختلف استخراج،انجام و مورد بررسی قرار گرفت.



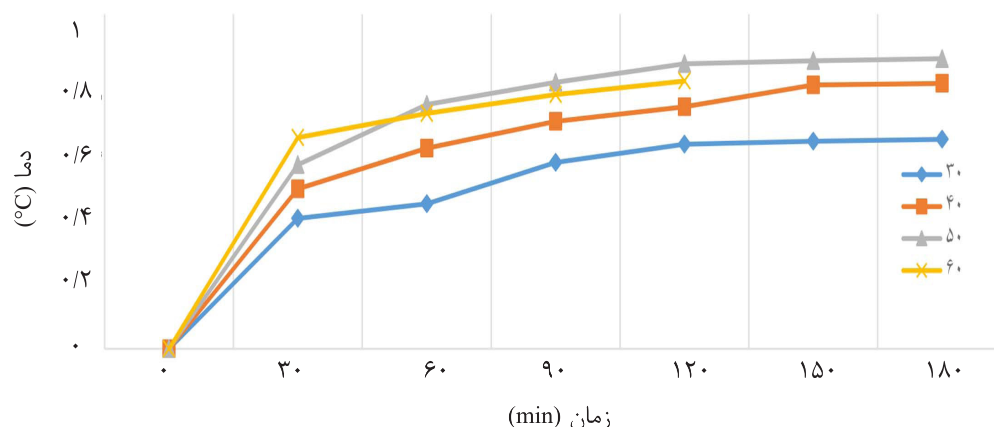
شکل ۷ طیف گازکروماتوگرافی-اسپکترومتری (GC-MS) میعانات خام

اثرات دما

همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود دما از ۲۵ °C تا ۷۵ °C تغییر داده شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما مقدار حذف گوگرد زیاد می‌شود، اما در دمای ۷۵ °C تغییر محسوسی نسبت به دماهای پایین‌تر اتفاق نخواهد افتاد. حذف محتوای گوگردی بر هر دما در زمان‌های مختلف در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در جدول ۲ و شکل ۸ آمده است، افزایش دمای واکنش مقدار حذف محتوای گوگردی را افزایش می‌دهد، اما در دماهای بیشتر از ۵۰ °C به دلیل افزایش تخریب H_2O_2 آب و اکسیژن مقدار واکنش اکسایش ابتدا کمی کاهش می‌یابد.

اثر نسبت حجمی اکسیدان به میعانات

اثر نسبت حجمی H_2O_2 به میعان در شکل ۹ و ۱۰ دیده می شود، همان‌طور که در این نمودار قابل مشاهده است، با افزایش نسبت حجم اکسیدان به میعان مقدار حذف محتوای گوگردی افزایش می‌یابد اما مقدار مشخصی که در نمودار دیده می‌شود. افزایش حجم اکسیدان اثر قابل ملاحظه‌ای در حذف گوگرد ندارد پس مهمترین نتیجه در نسبت اکسیدان: میعان در ۵۰ °C به دست می‌آید و افزایش مقدار بیشتری از H_2O_2 تغییر محسوسی در راندمان واکنش ایجاد نمی‌کند. افزایش مقدار H_2O_2 در محیط ابتدا افزایش مقدار رادیکال هیدروکسیل در محیط را منجر می‌گردد.

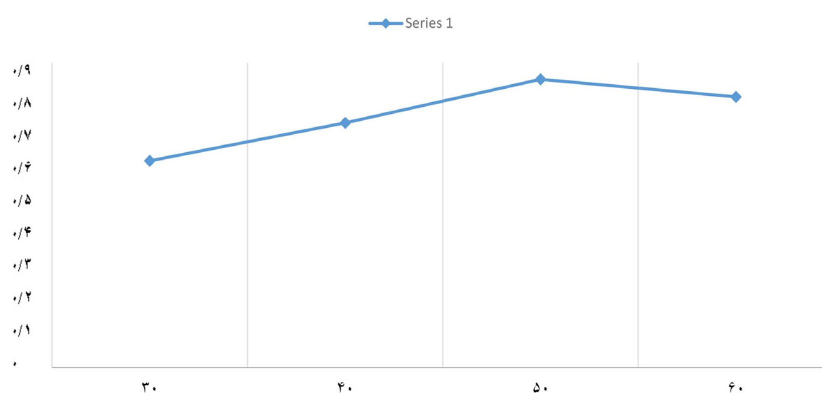


شکل ۸ اثر تغییر دما و زمان در حذف اکسایشی گوگرد از میعانات گازی مورد استفاده نسبت میعانات: اکسیدان ۵۰:۲۰ در حضور ۰/۵ g $Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene/S_2O_8^{-2}$

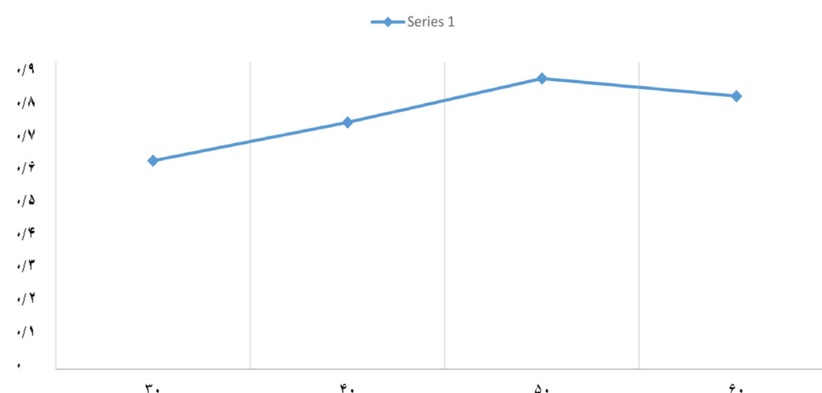
پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۷۰-۵۷

جدول ۲ مقدار حذف محتوای گوگردی میعانات گازی در زمان‌ها و دماهای مختلف

زمان/min-دما/°C	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
صفر	صفر	صفر	صفر	صفر
۳۰	۰/۳۹	۰/۴۷۸	۰/۵۵	۰/۶۳۱
۶۰	۰/۴۳۳	۰/۵۹۹	۰/۷۳	۰/۷۰۳
۹۰	۰/۵۵۷	۰/۶۸	۰/۷۹۶	۰/۷۶
۱۲۰	۰/۶۱۱	۰/۷۲۳	۰/۵۲۱	
۱۵۰	۰/۶۲	۰/۷۸۸	۰/۸۶۱	
۱۸۰	۰/۶۲۶	۰/۷۹۳	۰/۸۶۷	



شکل ۹ اثر تغییر دما برحسب اکسایش محتوای گوگردی میعانات گازی نسبت حجم میعانات گازی به اکسیدان ۵۰ ml به ۲۰ ml در حضور $Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene /S_2O_8^{-2}$ و H_2O_2 در زمان ۱۲۰ min



شکل ۱۰ اثر تغییر نسبت اکسیدان به میعان در حذف اکسایشی محتوای گوگردی در دمای ۵۰ °C، مقدار ۰/۵ g و زمان ۱۲۰ min از کاتالیست $Fe_3O_4@SiO2@Polyionene/S_2O_8^{-2}$

نتایج نشان می‌دهد، افزایش مقادیر بیشتر H_2O_2 به تخریب بیشتر H_2O_2 منجر شده و حذف اکسایشی گوگرد بیشتری را نشان می‌دهد. از طرف دیگر مقدار بهینه نسبت اکسیدان به میعان کاملاً وابسته به دمای واکنش است و تغییر دما می‌تواند این نسبت را تغییر دهد. دردمای بالاتر (۶۰ °C- ۸۰°C) مقدار H_2O_2 مصرفی باید افزایش یابد زیرا به نظر می‌رسد افزایش بیشتردما باعث تخریب دمایی بیشتر H_2O_2 خواهد شد.

عوامل اصلی افزایش نسبت H_2O_2 شامل موارد زیر می‌توانند باشند:

۱- مشکل انتقال جرم بین فاز گازی و آبی

۲- تخریب حرارتی H_2O_2 به آب و اکسیژن

۳- واکنش اکسایش موازی H_2O_2

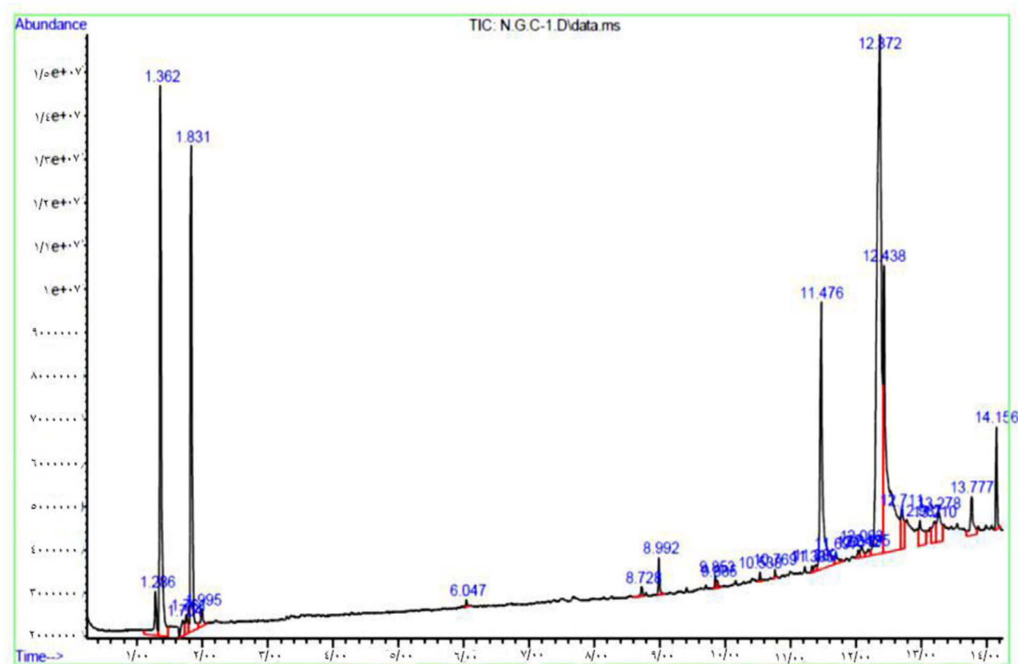
اثرحلال و بخش استخراج

حلال‌های مختلفی برای فاز استخراج در مرحله نهایی مورد بررسی قرار گرفت تا بهترین شرایط استخراجی با بالاترین حد حذف گوگردهای اکسید شده به دست آید .نتایج مرحله در جدول ۳ آمده است. نتایج نشان داد که بهترین شرایط استفاده از فاز استخراجی آب و متانول و محلول سود است.

کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی قبل و بعد از واکنش اکسایش نشان می‌دهد که اکسایش ترکیباتی مانند اتان تیول، ۲-پروپان تیول، ۱ و ۳ - پروپان دی تیول، ۱ و ۵- پنتان دی تیول اکتان تیول، ۲ - پروپان تیول، ۱ و ۳ - پروپان دی تیول، ۱ و ۵ - پنتان دی تیول، اکتان تیول، متیل سولفید، پرو پیل پنتیل سولفید تقریباً به صورت صد در صد حذف گردیده است. ترکیباتی چون دی بنزیلتیوفن (DBT), ۴- متیل دی بنزیل تیونن (۴-MDBT)، ۲ و ۳ و ۴ و ۶ - تترا متیل بنزو تیونن (۴-MDBT) ۶ و ۴ و ۳ و ۴، ۲ و ۶- دی متیل دی بنزیل تیوفن (۴-MDBT)۶ و ۴. همچنین، شکل ۱۱، طیف گازگروماتوگرافی-اسپکترومتری (GC-MS) محصول اکسایش گوگرد با کمک $Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene/S_2O_8^{-2}$ و H_2O_2 و در ۱۲۰ min در دمای ۵۰ °C را نشان می دهد.

جدول ۳ مقدار محتوای گوگردی میعانات گازی با استفاده از حلال های مختلف استخراج

حلال	مقدار کل گوگرد پس از استخراج برحسب (ppmw)
آب	۶۸۰
آب و سدیم کربنات	۳۸۰
آب و متانول	۲۶۰
آب و سدیم کربنات و سودا	۵۱



شکل ۱۱ طیف گازگروماتوگرافی-اسپکترومتری (GC-MS) محصول اکسایش گوگرد با کمک $Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene/S_2O_8^{-2}$ و H_2O_2 و در ۱۲۰ minدر دمای ۵۰ °C

ترکیباتی مقاوم در برابر اکسایش هستند، در سوخت نفت و گازها وجود دارند. در یک واکنش رقابتی بین متیل دی بنزیل تیوفن و ۲ و ۳ و ۴ و ۶- تترا متیل دی بنزیل تیوفن با گروه‌های متیل در موقعیت‌های ۲ و ۳ و ۴ و ۶ کمترین تغییر اکسایش ۳۴/۲٪ نسبت به ۶ و ۴ دی متیل-دی بنزیل تیوفن ۶۵/۸٪ داشت. هر دوی این ترکیبات نیز به نوبه خود تبدیل اکسایشی پایین‌تری نسبت به متیل دی بنزوتیوفن دارد ۷۳٪ اکسایش رقابتی به ترکیب تیوفنی مورد بررسی در جدول ۴ به آمده است. به طور خلاصه می توان ترتیب اکسایشی این ترکیبات را به صورت زیر نمایش داد.

MDBT ۶ و ۴ و ۳ و ۲ -۶->DMBT و ۴ >DMDBT

جدول ۴ کروماتوگرافی طیف سنجی جرمی مخلوط واکنش قبل و بعد از فرایند

ردیف	محتویات	مقدار درصد میعانات ترش	مقدار درصد میعانات شیرین
۱	اتان تیول	۰/۰۱	صفر
۲	متیل سولفید	۰/۰۶	صفر
۳	۲- پروپان تیول	۰/۰۱	صفر
۴	۱و۳- پروپان دی تیول	۰/۰۴	صفر
۵	۱و۵-پنتان دی تیول	۰/۰۷	صفر
۶	پروپیل پنتیل سولفید	۰/۰۵	صفر
۷	بنزوتیوفن	۰/۰۴	۰/۰۲
۸	متیل فنیل سولفید	۰/۰۶	صفر
۹	دی سولفید، دی متیل	۰/۰۲	صفر
۱۰	متیل پنتیل سولفید	۰/۰۵	صفر
۱۱	اکتان تیول	۰/۰۵	صفر
۱۲	متیل دی بنزوتیوفن	۰/۰۴	۰/۰۲
۱۳	۲- ترامتیل بنزوتیوفن۳ ،۴، ۶	۰/۰۳	۰/۰۱
۱۴	-۴، ۶- دی متیل دی بنزوتیوفن	۰/۰۳	۰/۰۲

نتیجه‌گیری

در این تحقیق فرآیند حذف اکسایشی محتوای گوگردی میعانات گازی با محتوای گوگرد بسیار بالا 4150 PPM به کمک اکسایشگر سبز و دوستدار محیط زیست H_2O_2 درحضور نانوکاتالیست مغناطیسی هسته- پوسته- پوسته $Fe_3O_4@SiO_2@Polyionene/$ $S_2O_8^{-2}$ و به دنبال آن استخراج مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد.

۱- شرایط بهینه برای حذف اکسایشی محتوای گوگرد میعان حاصل از پالایشگاه گاز ایلام با کمک نانوکاتالیست مغناطیسی هسته-پوسته- پوسته- سنتزی حاوی $S_2O_8^{-2}$ درحضور H_2O_2 دردمای 50 °C و زمان 120 min با نسبت ۰/۲ اکسید کننده با میعان صورت پذیرفت.

۲- اکسایش تیول‌ها، سولفیدها و دی سولفیدهای موجود با کمک H_2O_2 و در حضورکاتالیست تقریباً با راندمان ۹۸/۷٪ انجام شد.

۳- ترکیبات گوگردی مقاوم به اکسایش مانند مشتقات بنزو تیوفن که در این فرآیند امکان‌پذیراست روند آن به صورت زیر است .

MDBT(۶ و ۴ <(٪۷۳ MDBT(۲ و ۳ و ۴ و ۶ <(٪۶۵/۸)
MDBT (٪۳۴/۲)

۴- نانوکاتالیست مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2Poly$-$ionene/S_2O_8^{-2}$ کاتالیستی مؤثر وکارآمد است، زیرا دارای سایت فعال بسیار بالا است، در نتیجه مقدار بارگذاری $S_2O_8^{-2}$ دراین دسته ازترکیبات مقدار بالایی می‌باشد.

۵- نانوکاتالیست سنتزی به کار رفته درواکنش حذف اکسایشی موجود به سادگی به کمک یک آهنربای خارجی قابل جداسازی از محیط واکنش است.

۶- نانوکاتالیست مغناطیسی دراین تحقیق دارای پایداری بسیار بالایی است، به طوری که پس از چند ماه کاهشی در راندمان عمل مشاهده نمی‌شود.

۷- این کاتالیست قابلیت بازیابی و استفاده مجدد بالایی دارد، به طوری که می‌توان آن را بارها احیا و بارگذاری نمود ومجدداً در واکنش مورد استفاده قرار داد.

۸- روش ارائه شده قادراست مقادیر بالای ترکیبات گوگردی میعانات گازی راتقریبا به طورکامل حذف نماید و درحقیقت محتوی گوگردی ۴۱۵۰ ppm تا ۵۱ ppm به سادگی قابل کاهش است.

۹- ترکیبات گوگردی مقاوم دربرابر اکسایش مانند مشتقات بنزوتیوفن نیز باکمک این فرآیند تاحد بسیارزیادی قابل حذف می‌باشند.

قدردانی و تشکر

این مقاله از پایان‌نامه دوره دکتری تخصصی مصوب در دانشگاه ملی اراک استخراج شده است. بر خود لازم می‌دانم مراتب تشکر و قدردانی صمیمانه خود را از اساتید و مدیر پژوهشی دانشکده فنی مهندسی دانشگاه ملی اراک را به عمل آورم.

مراجع

[1]. Shin, S., Yang, H., Sakanishi, K., Mochida, I., Grudoski, D. A., & Shinn, J. H. (2001). Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over NiMoS/Al_2O_3 catalyst. Applied Catalysis A: General, 205(1-2), 101-108, doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00541-X.
[2]. Anisimov, A. V., & Tarakanova, A. V. (2009). Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. Russian Journal of General Chemistry, 79, 1264-1273.
[3]. Turaga, U. T., Ma, X., & Song, C. (2003). Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over Al2O3-and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts, Catalysis Today, 86(1-4), 265-275, doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00464-4.
[4]. Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F. M., & Koseoglu, O. R. (2011). Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. Catalysis Reviews, 53(3), 199-255.
[5]. Akopyan, A. V., Fedorov, R. A., Andreev, B. V., Tarakanova, A. V., Anisimov, A. V., & Karakhanov, E. A. (2018). Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock,. Russian Journal of Applied Chemistry, 91, 529-542.
[6]. Chen, T. C., Shen, Y. H., Lee, W. J., Lin, C. C., & Wan, M. W. (2013). An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires, Journal of cleaner production, 39, 129-136, doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.001.
[7]. Wan, M. W., & Yen, T. F. (2007). Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process, Applied Catalysis A: General, 319, 237-245, doi.org/10.1016/j.apcata.2006.12.008.
[8]. Mello, P. D. A., Duarte, F. A., Nunes, M. A., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Korn, M., & Flores, É. M. (2009). Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock, Ultrasonics sonochemistry, 16(6), 732-736, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.03.002.
[9]. Chen, T. C., Shen, Y. H., Lee, W. J., Lin, C. C., & Wan, M. W. (2010). The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires, Journal of Cleaner Production, 18(18), 1850-1858, doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.07.019.
[10]. Song, C., & Ma, X. (2004). Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process, International Journal of Green Energy, 1(2), 167-191, doi.org/10.1081/GE-120038751.
[11]. Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel, 82(6), 607-631, doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
[12]. Seeberger, A., & Jess, A. (2010). Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur

compounds by ionic liquids—a contribution to a competitive process design. Green Chemistry, 12(4), 602-608, doi.org/10.1039/B918724C.
[13]. Mei, H., Mei, B. W., & Yen, T. F. (2003). A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization, Fuel, 82(4), 405-414, doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00318-6.
[14]. Ali, M. F., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G., & Siddiqui, M. N. (2006). Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. Fuel, 85(10-11), 1354-1363, doi.org/10.1016/j.fuel.2005.12.006.
[15]. Collins, F. M., Lucy, A. R., & Sharp, C. (1997). Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 117(1-3), 397-403, doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00251-8.
[16]. Song, C., & Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. Applied Catalysis B: Environmental, 41(1-2), 207-238, doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6.
[17]. Dai, Y., Qi, Y., Zhao, D., & Zhang, H. (2008). An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel, Fuel Processing Technology, 89(10), 927-932, doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.03.009.
[18]. Choi, A. E. S., Roces, S., Dugos, N., Futalan, C. M., Lin, S. S., & Wan, M. W. (2014). Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using commercial ferrate (VI). Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45(6), 2935-2942, doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.003.
[19]. Yan-Xiu, L. I. U., Hua, S., & Wen-Chao, Z. H. A. N. G. (2013). Oxidation Desulfurization of Model Sulfur Compound by Potassium Ferrate in the Presence of the Catalyst of Phosphomolybdic Acid, China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 15(1), 61.
[20]. Lu, M. C., Biel, L. C. C., Wan, M. W., de Leon, R., & Arco, S. (2014). The oxidative desulfurization of fuels with a transition metal catalyst: a comparative assessment of different mixing techniques, International Journal of Green Energy, 11(8), 833-848, doi.org/10.1080/15435075.2013.830260.
[21]. Sachdeva, T. O., & Pant, K. K. (2010). Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst, Fuel Processing Technology, 91(9), 1133-1138, doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.027.
[22]. Tam, P. S., Kittrell, J. R., & Eldridge, J. W. (1990). Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29(3), 321-324, doi.org/10.1021/ie00099a002.
[23]. Matsuzawa, S., Tanaka, J., Sato, S., & Ibusuki, T. (2002). Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO_2: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 149(1-3), 183-189, doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00004-7.
[24]. Zannikos, F., Lois, E., & Stournas, S. (1995). Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction, Fuel processing technology, 42(1), 35-45, doi.org/10.1016/0378-3820(94)00104-2.
[25]. Te, M., Fairbridge, C., & Ring, Z. (2001). Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H_2O_2 and formic acid/H_2O_2 systems. Applied Catalysis A: General, 219(1-2), 267-280, doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00699-8.
[26]. Al-Shahrani, F., Xiao, T., Llewellyn, S. A., Barri, S., Jiang, Z., Shi, H., & Green, M. L. (2007). Desulfurization of diesel via the H_2O_2 oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 73(3-4), 311-316, doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.016.
[27]. Ramírez-Verduzco, L. F., Murrieta-Guevara, F., García-Gutiérrez, J. L., Martín-Castañón, R. S., Martínez-Guerrero, M. D. C., Montiel-Pacheco, M. D. C., & Mata-Díaz, R. (2004). Desulfurization of middle distillates by oxidation and extraction process, Petroleum Science and Technology, 22(1-2), 129-139, doi.org/10.1081/LFT-120028528.
[28]. Julião, D., Gomes, A. C., Pillinger, M., Valença, R., Ribeiro, J. C., Gonçalves, I. S., & Balula, S. S. (2018). Desulfurization of liquid fuels by extraction and sulfoxidation using H_2O_2 and [CpMo (CO) 3R] as catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 230, 177-183, doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.036.
[29]. Chen, L., Ren, J. T., & Yuan, Z. Y. (2022). Increasing the utilization of SiBeta support to anchor dual active sites of transition metal and heteropolyacids for efficient oxidative desulfurization of fuel, Applied Catalysis B: Environmental, 305, 121044, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121044.
[30]. Bryzhin, A. A., Gantman, M. G., Buryak, A. K., & Tarkhanova, I. G. (2019). Brønsted acidic SILP-based catalysts with H3PMo12O40 or H3PW12O40 in the oxidative desulfurization of fuels. Applied Catalysis B: Environmental, 257, 117938, doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938.
[31]. Ghubayra, R., Nuttall, C., Hodgkiss, S., Craven, M., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. (2019). Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids, Applied Catalysis

B: Environmental, 253, 309-316, doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.063.
[32]. Liu, Q., Zhang, Z., Liu, B., & Xia, H. (2018). Rare earth oxide doping and synthesis of spinel ZnMn2O4/KIT-1 with double gyroidal mesopores for desulfurization nature of hot coal gas. Applied Catalysis B: Environmental, 237,855-865,doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.056.
[33]. Zhu, Z., Ma, H., Liao, W., Tang, P., Yang, K., Su, T., & Lü, H. (2021). Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization, Applied Catalysis B: Environmental, 288, 120022, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120022.
[34]. Li, S. W., Wang, W., & Zhao, J. S. (2020). Highly effective oxidative desulfurization with magnetic MOF supported W-MoO_3 catalyst under oxygen as oxidant, Applied Catalysis B: Environmental, 277, 119224, doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119224.
[35]. Mondol, M. M. H., Bhadra, B. N., & Jhung, S. H. (2021). Molybdenum nitride@ porous carbon, derived from phosphomolybdic acid loaded metal-azolate framework-6: A highly effective catalyst for oxidative desulfurization. Applied Catalysis B: Environmental, 288, 119988, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119988.
[36]. Wang, S., Zhang, X., Chang, X., Zong, M. Y., Fan, C. Z., Guo, D. X., & Bu, X. H. (2021). Rational design of ionic V-MOF with confined Mo species for highly efficient oxidative desulfurization. Applied Catalysis B: Environmental, 298, 120594, doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120594.
[37]. Bhadra, B. N., & Jhung, S. H. (2019). Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 259, 118021, doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118021.
[38]. Zhang, M., Liu, J., Li, H., Wei, Y., Fu, Y., Liao, W., & Li, H. (2020). Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization, Applied Catalysis B: Environmental, 271, 118936, doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118936.
[39]. Zhang, M., Liu, J., Li, H., Wei, Y., Fu, Y., Liao, W., & Li, H. (2020). Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization, Applied Catalysis B: Environmental, 271, 118936, doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118936.
[40]. Huang, D., Wang, Y. J., Yang, L. M., & Luo, G. S. (2006). Chemical oxidation of dibenzothiophene with a directly combined amphiphilic catalyst for deep desulfurization, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(6), 1880-1885, doi.org/10.1021/ie0513346.
[41]. Huang, D., Zhai, Z., Lu, Y. C., Yang, L. M., & Luo, G. S. (2007). Optimization of composition of a directly combined catalyst in dibenzothiophene oxidation for deep desulfurization. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(5), 1447-1451, doi.org/10.1021/ie0611857.
[42]. Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, M. C., & Fierro, J. L. G. (2004). Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, Green Chemistry, 6(11), 557-562, doi.org/10.1039/B409882J.
[43]. Yu, F., & Wang, R. (2014). Oxidative desulfurization of diesel using organic salt of polyoxometalate as an efficient and recoverable phase-transfer catalyst. Chemistry Letters, 43(6), 834-836, doi.org/10.1246/cl.140132.
[44]. Dalaigh C. O, Corr S. A, Ko Y. G and Connon, Angew S. J., 2007; Nanomaterials and Nanochemistry, New Journal of Chemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 46, 4329–4332
[45]. Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2009). Nanoparticle-supported and magnetically recoverable palladium (Pd) catalyst: a selective and sustainable oxidation protocol with high turnover number. Organic & biomolecular chemistry, 7(1), 37-40, doi: 10.1039/B817669H.
[46]. Zhang, J., Wang, Y., Ji, H., Wei, Y., Wu, N., Zuo, B., & Wang, Q. (2005). Magnetic nanocomposite catalysts with high activity and selectivity for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene, Journal of Catalysis, 229(1), 114-118, doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.029.
[47]. Panella, B., Vargas, A., & Baiker, A. (2009). Magnetically separable Pt catalyst for asymmetric hydrogenation, Journal of Catalysis, 261(1), 88-93, doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.002.
[48]. Wang, H. B., Zhang, Y. H., Zhang, Y. B., Zhang, F. W., & Niu, J. R. (2012). Design of nanocatalysts supported on magnetic nanocomposites containing silica, ceria and titania Yang, H.-L.; Li, R.; Ma, J.-T., Pd immobilized on thiol-modified magnetic nanoparticles: A complete magnetically recoverable and highly active catalyst for hydrogenation reactions, Solid State Sciences, 14(9), 1256-1262.
[49]. Sun, Y., Liu, G., Gu, H., Huang, T., Zhang, Y., & Li, H. (2011). Magnetically recoverable SiO_2-coated Fe_3O_4 nanoparticles: a new platform for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in aqueous medium, Chemical Communications, 47(9), 2583-2585, doi.org/10.1039/C0CC03730C.
[50]. Baruwati, B., Guin, D., & Manorama, S. V. (2007). Pd on surface-modified $NiFe_2O_4$ nanoparticles: a magnetically recoverable catalyst for Suzuki and Heck reactions, Organic Letters, 9(26), 5377-5380, doi.org/10.1021/ol702064x.
[51]. Zhang, F., Jin, J., Zhong, X., Li, S., Niu, J., Li, R., & Ma, J. (2011). Pd immobilized on amine-functionalized magnetite nanoparticles: a novel and highly active catalyst for hydrogenation and Heck reactions, Green Chem-

istry, 13(5), 1238-1243, doi.org/10.1039/C0GC00854K.
[52]. Jung, J. Y., Taher, A., Hossain, S., & Jin, M. J. (2010). Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides, Bulletin of the Korean Chemical Society, 31(10), 3010-3012, doi: 10.5012/bkcs.2010.31.10.3010.
[53]. Bock, M., Dehn, R., & Kirschning, A. (2008). Total synthesis of thuggacin B, Angewandte Chemie International Edition, 47(47), 9134-9137, doi.org/10.1002/anie.200803271.
[54]. Fujita K, Umeki S, Yamazaki M, Ainoya T, Tsuchimoto T and Yasuda H, $Fe_3O_4/SiO_2/(CH_2)_3N$+Me3Br3– core–shell nanoparticles: An efficient catalyst for the synthesis of functionalized 5-oxo-hexahydroquinolines, Iranian Journal of Catalysis, 2011, 52, 3137–3140.
[55]. E. Dezfoolinezhad, K. Ghodrati and R. Badri,(2018), Polyionene/Br3 Grafted on Magnetic Nanoparticles as an Efficient and Eco-Friendly Catalyst for the Metal Free Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones/Thiones, New Journal of Chemistry. Springer, 40, 4575-4583.
[56]. Korani, E., Ghodrati, K., & Asnaashari, M. (2018). Magnetic Core–Shell Nanoparticles Containing I 3− 3- as a Novel Catalyst for the Facile Synthesis of Imidazole, Thiazole and Pyrimidine Derivatives in Solvent-Free Conditions. Silicon, 10, 1433-1441.
[57]. Dezfoolinezhad, E., Ghodrati, K., & Badri, R. (2019). Polyionene/Br_3 grafted on magnetic nanoparticles as an efficient and Eco-friendly catalyst for the metal free synthesis of 3, 4-Dihydropyrimidin-2 (1H)-Ones/Thiones. Silicon, 11(3), 1593-1609.

مطالعه آزمایشگاهی اثر تزریق آب با شوری کم همراه با پلیمر بر تولید نفت سنگین

سید مهدی غنی‌زاده، الناز خداپناه* و سید علیرضا طباطبائی نژاد

دانشکده مهندسی نفت و گاز، پژوهشکده نفت و گاز سهند، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۳

چکیده

تزریق آب با شوری کم به‌عنوان یکی از روش‌های ازدیاد برداشت، در طول سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. استفاده از روش‌های دیگر همراه با تزریق آب با شوری کم نیز مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته و روش‌هایی مانند تزریق آب با شوری کم همراه با مواد فعال سطحی یا پلیمر کارایی خود را در هرچه بیشتر کردن ضریب بازیافت نفت نشان داده است. در این مطالعه، با تزریق آب با شوری کم همراه با پلیمر به پنج نوع مدل شن فشرده میزان تولید نفت و اثرات تزریق پلیمر و آب با شوری کم بر تولید نفت مورد بررسی قرارگرفته است. به همین منظور، سه آزمایش تزریق پلیمر به‌صورت مرحله سوم و دو آزمایش به‌صورت مرحله دوم انجام شده است. نتایج تزریق پلیمر به‌صورت مرحله دوم و مرحله سوم همراه با آب با شوری کم نشان می‌دهد که تزریق پلیمر در مرحله سوم، عملکرد بهتری را نسبت به تزریق مرحله دوم دارد و میزان بازیافت نفت تولیدی در نقطه شکست حدود ۱۱٪ بیشتر است. در حالت تزریق مرحله سوم با افزایش غلظت پلیمر تزریقی، بازیافت نفت با فعالیت سازوکارهای کاهش تحرک‌پذیری سیال جابه‌جاکننده نفت و افزایش بازدهی میکروسکوپی، بیشتر می‌شود. در تزریق پلیمر به‌صورت مرحله دوم به‌دلیل تماس با آب بسیار شور سازند، میزان جذب سطحی پلیمر افزایش یافته و موجب کاهش تراوایی محیط متخلخل شده و بازیافت نفت کمتر می‌شود. آنالیز pH آب‌های تولیدی نیز نشان می‌دهند که در طول تزریق آب با شوری کم سازوکار افزایش pH فعال بوده و تغییر ترشوندگی به‌سمت آب‌دوستی، موجب افزایش بازیافت نفت می‌شود. در این مطالعه با استفاده از اندازه‌گیری ضریب انکسار نوری آب‌های تولیدی که بیانگر چگونگی تغییر شوری آب می‌باشد، نحوه جابه‌جایی پلیمر و آب با شوری کم نیز مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: آب با شوری کم، ازدیاد برداشت نفت، تزریق پلیمر، ضریب بازیافت، نفت سنگین

مقدمه

تأثیر آب با شوری کم بر ماسه سنگ از حدود ۵۰ سال پیش مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است و سازوکارهای آن در منابع مختلف بررسی شده است و مشاهده شده است زمانی‌که آبی که شوری آن بسیار کمتر از شوری آب سازند است.

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی khodapanah@sut.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4877.3179)

به مخزن تزریق شود، موجب افزایش میزان بازیافت نفت می‌شود [۱]. سازوکارهای مختلفی برای افزایش بازیافت نفت ارائه شده است. تغییر ترشوندگی، مهاجرت ذرات، حل شدن کانی‌ها [۲]، تغییر ترشوندگی به‌سمت آب‌دوستی [۲]، امولسیونی شدن، افزایش pH و کاهش IFT، صابونی‌شدن [۳]، تبادل یونی چند جزئی [۴]، اثر لایه دوگانه [۵]، اثرات خروج نمک [۶]، افزایش کشش سطحی بین فاز آب و نفت [۷] از جمله مهم‌ترین این سازوکارها هستند. البته توافقی کلی در مورد اینکه کدام سازوکار نقش اساسی را ایفا می‌کند وجود ندارد. هرچند که در سال‌های اخیر تغییر ترشوندگی بیشتر مورد توجه مولفین بوده است [۱۰-۸].
برای موثر بودن تزریق آب با شوری کم، آستاد و همکارانش شرایطی زیر را لازم دانستند [۱۱]:

- حضور رس در سنگ (البته سهرابی و همکارانش حضور رس را شرط ندانستند [۱۲])،
- حضور رس در سنگ (البته سهرابی و همکارانش حضور رس را شرط ندانستند [۱۲])،
- حضور اجزای قطبی در نفت،
- حضور یون‌های کاتیونی دوظرفیتی در آب شور سازند (Ca^{2+} و Mg^{2+})،
- اشباع آب اولیه در محیط متخلخل،
- شوری آب تزریقی بین ppm ۱۰۰۰ و ppm ۲۰۰۰ باشد البته تا ppm ۵۰۰۰ هم می‌تواند مؤثر باشد (جرالد و همکارانش شوری بین ppm ۱۰۰۰ تا ppm ۷۰۰۰ را مؤثر دانستند [۱۳]). تزریق آب با شوری کم همراه با مواد دیگر نیز مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته و روش‌هایی مانند تزریق آب با شوری کم همراه با مواد فعال سطحی یا پلیمر کارایی خود را در هرچه بیشتر کردن ضریب بازیافت نفت نشان داده است.

استفاده از پلیمر همراه با آب با شوری کم، به‌دلیل افزایش بازدهی جاروب و کاستن مقدار نفت باقی‌مانده در محیط متخلخل، مزیت‌های فزاینده‌ای را به‌همراه دارد. از پلیمر به‌منظور تولید مقدار نفتی که پشت جبهه آب باقی‌مانده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. تزریق پلیمر موجب کاهش نسبت پویایی آب و نفت شده و پدیده انگشتی شدن به تأخیر می‌افتد [۱۴]. پلیمرهای نوع پلی اکریل آمید هیدرولیز شده (HPAM) نیز به جهت هزینه اندک و گرانروی بیشتر نسبت به سایر پلیمرها دارای استفاده گسترده‌تری می‌باشند [۱۵]. مقاومت در برابر گرما، خاصیت ایجاد گرانروی بالا، نداشتن اکسیژن در ساختار شیمیایی، دارای گروه آب‌دوستی یونی به‌منظور جذب حداقلی در سطح سنگ و پایداری شیمیایی بالا از جمله ویژگی‌های پلیمرهای HPAM است و آن را به‌عنوان ماده مناسبی جهت کاهش نفت باقی‌مانده مخزن کاندیدا می‌کند [۱۴].
در این مطالعه با تزریق آب با شوری کم همراه با پلیمر HPAM 3630S به ۲ نوع مدل شن فشرده[1]، میزان تولید نفت و اثرات تزریق پلیمر و آب با شوری کم بر تولید نفت سنگین مورد بررسی قرارگرفته است.

مروری بر تحقیقات گذشته

برای اولین بار، برنارد اثر تزریق آب دریا و آب معمولی را بر میزان بازیافت تولید نفت بررسی کرد. وی مشاهده کرد که بازیافت نفت در آب با شوری کمتر نسبت به آب دریا هم در مرحله دوم و هم در مرحله سوم افزایش می‌یابد. وی آزمایش‌های خود را با شوری‌های مختلفی انجام داد و نتیجه گرفت که در شوری‌های کمتر از ۱٪ وزنی نمک، افزایش تولید مشاهده می‌شود. وی همچنین مشاهده کرد که تزریق آب مقطر نفت بیشتری را از آب‌های شور دارای NaCl تولید می‌کند. وی مشاهده کرد که در زمان تزریق آب مقطر اختلاف فشار بیشتری مشاهده می‌شود که وی آن را به متورم شدن رس و بسته شدن خلل و فرج نسبت داد [۱]. شارما و فلیکو با اجرای آزمایش‌هایی به این نتیجه رسید که در اشباع آب همزاد ۳٪ وزنی NaCl میزان بازیافت

1. Sand Pack

نفت با تغییر شوری آب تزریقی از ۰/۳٪ تا ۲۰٪ وزنیِ NaCl تغییری نمی‌کند. البته آنها مشاهده کردند که اگر شوری آب‌شور همزاد[1] کاهش یابد، میزان بازیافت نفت افزایش می‌یابد. آن‌ها این پدیده را به تغییر در ترشوندگی از آب‌دوستی به شرایط ترشوندگی متوسط که باعث کاهش اشباع نفت باقی‌مانده می‌شوند، مربوط دانستند [۱۶]. آیرالا و همکاران روش استفاده از پلیمر همراه با آب با شوری کم را ارائه کردند. در این روش می‌توان با بهبود بازدهی جابه‌جایی میکروسکوپی و بهبود جابه‌جایی ماکروسکوپی توسط پلیمر به‌میزان بالایی از بایافت نهایی نفت رسید [۱۷].

فجله و همکاران اثر ترکیب نفت را بر تزریق آب با شوری کم بررسی کردند. آنها نشان دادند که ترکیب یونی آب تزریقی و ترکیب نفت خام در ترشوندگی سیستم و میزان بازیافت نهایی موثر هستند [۱۸]. شیران با انجام آزمایش‌های خود برروی مغزه‌های ماسه سنگی اثر تزریق آب با شوری کم و پلیمر را بررسی کردند. نتایج آنها نشان می‌دهد که آب با شوری کم بازدهی بهتری نسبت به تزریق آب با شوری بالا دارد. آنها همچنین با بررسی میزان بازیافت نفت در تزریق پلیمر در مرحله سوم، مشاهده کردند که پلیمر با غلظت کم که تنها مقدار اندکی بر نسبت تحرک‌پذیری تأثیر دارد، نیز می‌تواند میزان بازیافت نفت را به مقدار زیادی افزایش دهد. آنها رابطه‌ای بین حضور رس در مغزه و میزان افزایش بازیافت نفت مشاهده نکردند [۱۹]. کاتین و همکارانش با تزریق پلیمر در مرحله دوم و مرحله سوم با بررسی عکس‌های سی‌تی اسکن که میزان اشباع نفت باقی‌مانده در مرحله دوم کمتر از مرحله سوم است [۲۰]. یانگ و همکارانش با تزریق آب با شوری کم به مغزه‌های مختلف، تأثیر آب با شوری کم را بر باقی‌ماندن ترکیبات قطبی نفت در مغزه ماسه سنگی را بررسی کردند. آنها با تزریق آب با شوری کم به مغزه و اندازه‌گیری pH آب‌های تولیدی نتیجه گرفتند که جذب اجزاء قطبی نفت به سطح سنگ به شوری ارتباطی ندارد. آنها غلظت Ca^{2+} را در جذب مواد قطبی به سنگ موثر دانستند. آن‌ها تغییر ترشوندگی را مهم‌ترین سازوکاری دانستند که با شکستن پل‌های Ca^{2+} بین نفت و آب شور و سطح سنگ ایجاد می‌شود. از نظر آنان، افزایش pH و مهاجرت ذرات سازوکار اصلی نیستند [۲۱]. دلامید نتایج تزریق پلیمر به‌صورت مرحله دوم و مرحله سوم را در میدان پلیکان لیک[2] بررسی کرده است. نتایج به‌دست آمده حاصل از تزریق پلیمر به شرح زیر می باشد [۲۲]: در حالت تزریق پلیمر به‌صورت مرحله دوم، فشار مخزن و دبی نفت افزایش قابل ملاحظه یافت و برش نفتی[3] بالای ۵۰٪ بود. افزایش فشار مخزن یکی از نکات مهم در این حالت بود. در حالت تزریق پلیمر در مرحله سوم، در زمان تزریق آب، دبی نفت و فشار تزریق افزایش یافت. از طرفی مقدار برش آب تولیدی نیز سریع‌تر افزایش یافت و این مقدار آب تولیدی با تزریق پلیمر کاهش نیافت و تولید در برش آب بالایی ادامه یافت. در مطالعه دلامید، میزان بازدهی برداشت نهایی در تزریق پلیمر به‌صورت مرحله دوم بیشتر از مرحله سوم بود. آیت اللهی و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی تأثیر نمک NaCl بر تغییر ترشوندگی سنگ مخزن پرداختند. آنها با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مشاهده کردند که یون‌های Na و Cl نقش مهمی را در تغییر ترشوندگی سطح کلسیت ایفا می‌کنند [۲۳]. ژائو و همکاران با انجام تست‌های آزمایشگاهی و میدانی تزریق پلیمر HPAM 3630S به مدل شن‌های فشرده شده نشان دادند که تزریق پلیمر به‌صورت مرحله سوم موجب تولید بیشتر نفت می‌گردد. آنها این افزایش تولید را به افزایش قدرت جاروبزنی نفت توسط پلیمر نسبت دادند [۲۴].

1. Connate Water
2. Pelican Lake
3. Oil Cut

فرهادی و همکاران با بررسی آزمایشگاهی اثر تزریق آب با شوری کم بر تولید نفت مشاهده کردند که با تغییر ترشوندگی سنگ به‌سمت آب‌دوستی، وضعیت ترشوندگی اولیه سنگ نقش مهمی در اثر بخشی و میزان نفت تولید شده از سنگ دارد [۲۵]. درویش و همکاران در مطالعه‌ای آزمایشگاهی و با استفاده از شبیه‌سازی عددی به بررسی اثر تزریق آب شور و پلیمر HPAM پرداختند. آنها مشاهده کردند که با افزودن ۲۰۰ ppm پلیمر به آب شور تزریقی، مقدار پخش‌کنندگی[1] تا ۷۰٪ کاهش می‌یابد. غلظت پلیمر و غلظت آب شور سازندی تأثیر مستقیمی بر پخش‌کنندگی دارند [۲۶].

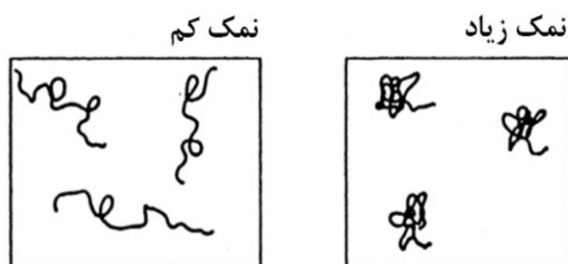
مکانسیم‌های مؤثر بر گرانروی و جذب سطحی پلیمر HPAM

زمانی‌که پلیمر به داخل شن فشرده تزریق می‌شود، عوامل مختلفی باعث کاهش گرانروی محلول پلیمری و همچنین جذب سطحی آن می‌شوند. عواملی مانند دما، فشار، عبور محلول پلیمر از خطوط لوله نازک، نرخ برشی وارد شده در داخل محیط متخلخل، شوری آب سازند، تبادل یونی و مدت‌زمان تزریق و حرکت پلیمر (به‌عبارت دیگر، مدت زمان قرار گرفتن در معرض دما)، از جمله عوامل کاهش‌دهنده گرانروی پلیمر و افزایش جذب سطحی آن هستند [۳۰-۲۷]. در ادامه مهم‌ترین این عوامل بررسی می‌شود.

عوامل موثر بر گرانروی

• شوری

شرایط مخزن از جمله دما، شوری و مقادیر زیاد کلسیم می‌توانند باعث کاهش اثرگذاری و بازدهی تزریق پلیمر شود. گرانروی ظاهری حاصل از افزودن پلیمر به آب، به‌دلیل زنجیره‌های بلند حاصل از دفع الکترواستاتیکی می‌باشد. بدون این دافعه، زنجیره‌ها بسته شده و گرانروی کاهش می‌یابد (شکل ۱). کاتیون‌هایی که در آب‌شور وجود دارند، در اثر واکنش با بار منفی اطراف گروه کربوکسیلیت، باعث ازهم‌گسیختگی زنجیره مستقیم می‌شوند. هرچه این شوری بیشتر باشد، کاهش گرانروی بیشتر خواهد بود [۲۹-۲۷].



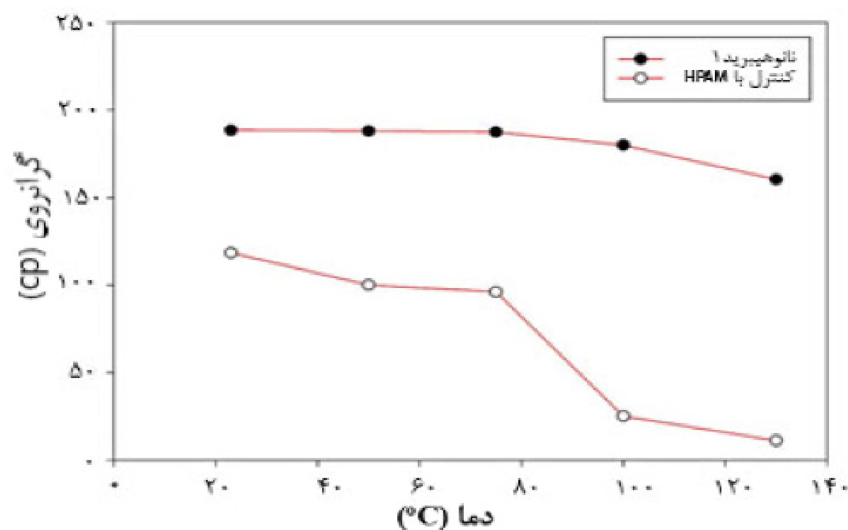
شکل ۱ تأثیر آب با شوری بالا (آب سازند) بر کاهش گرانروی پلی‌اکریل‌آمید [۳۱]

از آنجا که محلول پلیمر آب شور مخزن را به‌صورت امتزاجی جابه‌جا می‌نماید، هنگام جابه‌جایی پلیمر در محیط متخلخل گرانروی محلول پلیمر کاهش می‌یابد [۳۲]. در مطالعه‌ای آزمایشگاهی توسط قلعه گلاب و همکاران نیز نشان داده شده است که افزایش شوری باعث کاهش گرانروی دفعی محلول پلیمری می‌شود. آنها همچنین برای جلوگیری از کاهش گرانروی بر تولید نفت، نوعی پلیمر را سنتز کردند که می‌تواند در برابر شوری مقاومت بیشتری از خود نشان دهد و حتی موجب افزایش گرانروی محلول گردد [۳۳]. از بین نمک‌ها، یون‌های دو ظرفیتی در مقایسه با یون‌های تک‌ظرفیتی مانند Na^+ اثر بیشتری در کاهش گرانروی محلول پلیمر دارند. زیرا بار اتمی آن‌ها بیشتر از کاتیون‌های تک‌ظرفیتی است. در این حالت، در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی زنجیره‌های مستقیم به‌صورت کروی در می‌آیند [۳۴].

• دما

به‌طورکلی افزایش دمای پلیمر موجب کاهش گرانروی آن می‌شود. پلیمر 3630S در دماهای بیشتر از ۸۰ پایداری خود را از دست می‌دهد [۳۵]. شکل ۲ تأثیر دما را بر کاهش گرانروی پلیمر HPAM نشان می‌دهد.

1. Dispersivity



شکل ۲ تغییر گرانروی محلول پلیمر با تغییر دما [۳۶]

در این شکل دمای منحنی‌های ویسکوزیته محلول پلیمر از ۲۰ °C تا ۱۳۰ °C تغییر می‌کند.

• نرخ برشی

پلیمر S ۳۶۳۰ دارای زنجیره‌های مستقیم و انعطاف‌پذیر است. هرچه مجرای عبور پلیمر باریک‌تر باشد، احتمال بریده شدن این زنجیره‌ها بیشتر شده و گرانروی کاهش خواهد یافت [۳۷]. این کاهش در غلظت‌های بالاتر بیشتر محسوس می‌شود. شکل ۳ بیانگر حرکت پلیمر S ۳۶۳۰ از میان لوله‌ای با قطر ۰/۸۷۵ mm است [۳۵]. عوامل دیگری نیز مانند قرار گرفتن در معرض اکسیژن و یون‌های آهن در کاهش گرانروی پلیمر مورد استفاده مؤثر هستند [۳۵-۳۸].

عوامل مؤثر بر جذب سطحی

جذب سطحی پلیمر باعث کاهش شعاع حفرات می‌شود شکل ۴ و بنابراین، سرعت جریان و نرخ برشی افزایش یافته و میران نفت باقی‌مانده در حفرات بیشتر می‌شود [۳۹]. عوامل مختلفی برروی جذب سطحی پلیمر موثر هستند که در ادامه به چند نمونه از آن‌ها اشاره می‌شود.

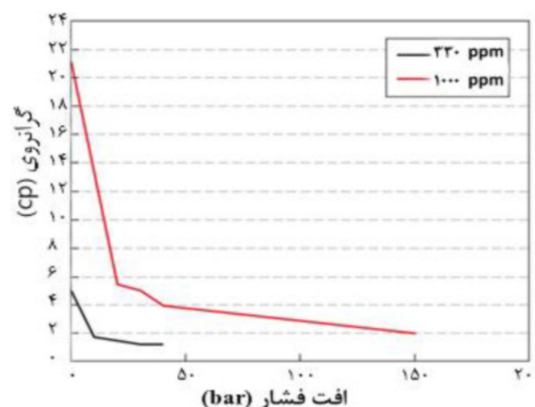
• شوری

به‌طور کلی با افزایش شوری محیط میزان جذب پلیمر افزایش می‌یابد [۳۳]. لاکاتوس و همکاران [۴۰] تأثیر الکترولیت‌های غیر آلی را بر مقدار پلیمر باقی‌مانده در مدل شن فشرده بررسی کردند. آنها نتیجه گرفتند که مقدار جذب HPAM با افزایش مقدار نمک و یون‌های دو ظرفیتی مانند Ca^{2+} افزایش می‌یابد. یون Ca^{2+} تأثیر بیشتری بر جذب پلیمر نسبت به یون Na^{+} دارد. همچنین مشاهده شده است که تأثیر Ca^{2+} بر جذب HPAM بیشتر از PAM می‌باشد [۳۱-۴۱]. حضور مقادیر بالای یون‌های دو ظرفیتی به‌ویژه Ca^{2+} باعث عدم پایداری پلیمر شده و در اثر واکنش گروه کربوکسیلیت با Ca^{2+}، گروه اکریلیت[1] تشکیل می‌شود. درصورتی‌که مقدار هیدرولیز پلیمر بالا باشد، پلیمر ممکن است در حضور یون‌های دوظرفیتی رسوب کند [۴۲]. این اثر توسط محققان دیگری نیز تأیید شده است [۴۱، ۴۳، ۴۶]. شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند که به‌ترتیب با افزایش مقدار شوری نمک سدیم کلرید و کلسیم کلرید، جذب سطحی نیز افزایش می‌یابد.

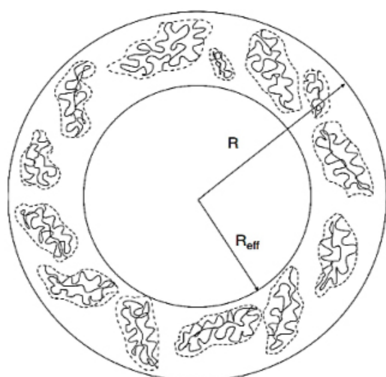
• دما

با افزایش دمای مخزن مقدار پلیمر جذب شده به سطح سنگ مخزن افزایش می‌یابد. قلعه گلاب و ریاحی در مطالعه‌ای آزمایشگاهی دریافتند که با افزایش دمای محیط متخلخل، مقدار جذب سطحی پلیمر HPAM افزایش می‌یابد [۴۸].

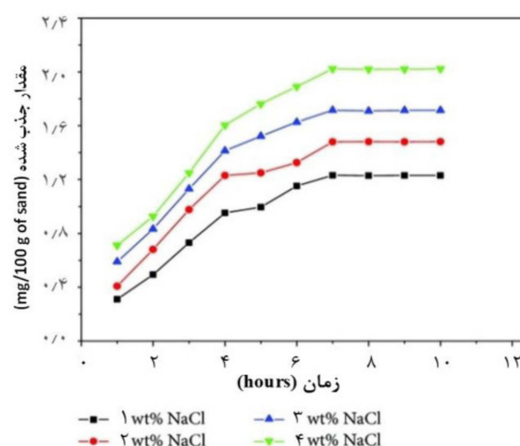
1. Acrylate



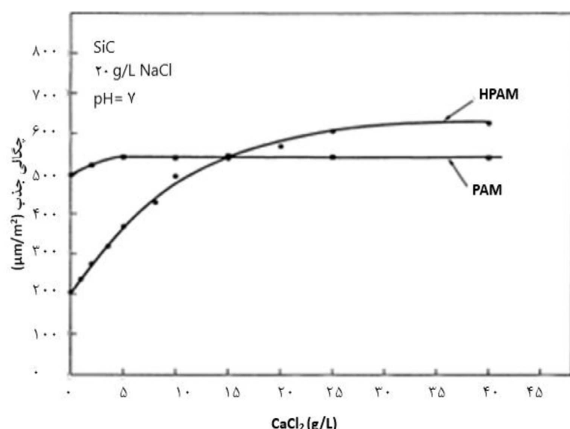
شکل ۳ تجزیه برشی پلیمر با وزن ۲۰ میلیون g/mol از میان لوله mm ۰/۸۷۵ [۳۵]



شکل ۴ نمایی از شعاع مؤثر خلل و فرج هنگامی‌که جذب سطحی پلیمر اتفاق افتاده است [۳۹]



شکل ۵ اثر افزایش شوری ماسه بر میزان جذب HPAM [۴۷]



شکل ۶ افزایش جذب سطحی HPAM در مقایسه با PAM برروی سیلیس با افزایش شوری نمک $CaCl_2$ [۴۱]

• دما

با افزایش دمای مخزن مقدار پلیمر جذب شده به سطح سنگ مخزن افزایش می‌یابد. قلعه گلاب و ریاحی در مطالعه‌ای آزمایشگاهی دریافتند که با افزایش دمای محیط متخلخل، مقدار جذب سطحی پلیمر HPAM افزایش می‌یابد [۴۸].

• تراوایی سنگ

هرچه میزان تراوایی کم باشد، احتمال گیر افتادن پلیمر و جذب سطحی افزایش می‌یابد. بنابراین، برای محیط‌های با تراوایی کم باید از پلیمرهای با وزن مولکولی پایین استفاده کرد [۳۱].

• ترشوندگی سنگ

اگر محیط متخلخل نفت دوست باشد، مقدار کمتری از پلیمر جذب می‌شود؛ زیرا نفت به‌صورت یک لایه روی سطح را می‌پوشاند و تماس بین محلول پلیمر و سطح سنگ کمتر می‌شود [۴۹].

• غلظت پلیمر

با افزایش غلظت پلیمر امکان جذب پلیمر به سطح نیز افزایش می‌یابد [۵۰]. تأثیر مستقیم غلظت پلیمر بر افزایش جذب سطحی توسط محققان دیگر نیز مشاهده شده است [۴۵].

• مقدار رس

وجود خاک رس باعث افزایش جذب سطحی پلیمر می‌شود [۵۱].

مواد و تجهیزات

آزمایش‌ها در پژوهشکده نفت و گاز دانشگاه صنعتی سهند انجام شده است. مواد و تجهیزات مختلفی در

این مطالعه استفاده شده است که در ادامه به‌طور خلاصه معرفی شده‌اند.

• انباشت‌گر

به‌منظور تزریق انواع سیالات به داخل مدل شن فشرده، از انباشت‌گرهای مختلفی استفاده گردید که قابلیت تحمل فشار psi ۱۵۰۰۰ را دارند. تزریق سیالات به‌کمک پیستون موجود در داخل انباشت‌گر صورت می‌گیرد. بدین صورت که آب مقطر با استفاده از پمپ به پشت پیستون تزریق شده و پیستون با حرکت به‌سمت بالا، موجب تزریق سیال جلوی پیستون می‌شود (شکل ۷).

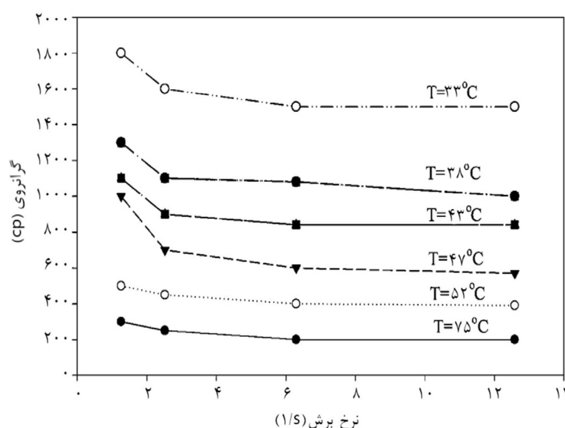


شکل ۷ انباشت‌گر جهت تزریق سیالات درون شن فشرده

به‌منظور شبیه‌سازی دمای مخزن، این انباشت‌گرها در داخل حمام هوا قرار گرفتند.

• نفت

نفت مورد استفاده در این پژوهش از نوع نفت سنگین با درجه API° ۱۸/۵ می‌باشد. ویسکوزیته نفت در نرخ‌های برشی مختلف با استفاده از دستگاه ویسکومتر بروکفیلد پژوهشکده نفت و گاز دانشگاه صنعتی سهند، اندازه گرفته شد. رئوگرام این نفت در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸ رئوگرام نفت مورد استفاده در آزمایش‌ها

• پلیمر

پلیمر استفاده در این مطالعه پلیمر از نوع HPAM با نام تجاری FLOPAAM ۳۶۳۰ S محصول شرکت FLOERGER SNF فرانسه می‌باشد. مولکول‌های این پلیمر به‌صورت زنجیر مستقیم بوده و وزن مولکولی آن برابر با حدود ۲۰ میلیون دالتون می‌باشد. این پلیمر از نوع پلیمرهای آنیونی بوده و درجه هیدرولیز آن ۳۰٪ است [۳۵]. پلیمر تهیه شده از شرکت SNF به‌صورت پودری بوده و دارای رنگ سفید می‌باشد. طبق مکاتبه انجام گرفته با شرکت تولید کننده، مقدار خلوص این پلیمر ۸۸٪ می‌باشد. شکل ۹ نمایی از پلیمر ارسال شده به پژوهشکده نفت و گاز سهند می‌باشد. این پلیمرها در آب کاملاً قابل حل هستند و در صنعت نفت کاربرد گسترده‌ای دارند. طبق اطلاعات ارائه شده توسط شرکت SNF، پلیمر پلی آکریل آمید فقط در آب حل می شود و در هنگام تولید خالی از ذرات شن فشرده است [۳۵]. این پلیمر دارای بار منفی بر روی سطح خود است که ناشی از گروه کربوکسیلیست (COO^-) است.

• آب شور

برای تهیه آب سازند، محلول سدیم کلرید (به‌عنوان آب با شوری کم) و آب نمک حلال پلیمر، از نمک‌های ذکر شده در جدول ۱ استفاده شده است.



شکل ۹ پلیمر HPAM تهیه شده توسط شرکت SNF

جدول ۱ نمک‌های مورد استفاده در تهیه آب سازند، آب با شوری کم و آب‌نمک حلال پلیمر

نوع نمک	وزن مولکولی (g/gmol)	شرکت سازنده
NaCl	۵۸/۵	شرکت فخر شیمیایی رازی
$CaCl_2$	۱۴۷/۰۲	دکتر مجللی
$MgCl_2$	۲۰۳/۳۱	دکتر مجللی
Na_2SO_4	۳۲۲/۱۹	دکتر مجللی
$NaHCO_3$	۱۰۵/۹۹	دکتر مجللی

برای تهیه آب شور سازند از تمامی نمک‌های جدول ۱ و برای تهیه آب با شوری کم و آب شور حلال پلیمر فقط از نمک NaCl استفاده گردید. جدول ۲ بیانگر غلظت نمک‌های استفاده شده در حلال‌های مختلف است.

• شن

شن مورد استفاده بیشتر دارای کوارتز و مقدار کمی رس بود. این شن توسط دستگاه لیزری آنالیز توزیع اندازه ذرات ساخت شرکت طیف گستر ایران که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، آنالیز شد. نتایج این آزمایش در شکل ۱۱ آمده است. ترکیب تقریبی شن نیز با استفاده از آنالیز XRD در جدول ۳ آورده شده است. از شن با مشخصات جدول ۳، نمونه شن فشرده برای انجام آزمایش‌ها آماده شد. مشخصات این شن‌های فشرده در جدول ۴ آمده است.

تست‌های تزریق

مجموعه آزمایش‌های ازدیاد برداشت نفت در این مطالعه، شامل تزریق پلیمر در مراحل دوم و سوم همراه با آب با شوری کم است. در سه آزمایش اول، تأثیر غلظت پلیمر بر ضریب بازیافت نفت در مرحله سوم و در دو آزمایش بعدی تأثیر غلظت پلیمر در فرآیند تزریق در مرحله دوم، مورد بررسی قرار گرفته است. در تمامی آزمایش‌ها، آب با شوری کم همراه با پلیمر به‌صورت مرحله دوم یا مرحله سوم تزریق شد و دبی تزریق آب با شوری کم cc/min ۰/۱ و دبی تزریق پلیمر ۰/۰۵ cc/min بود. با توجه به اینکه دبی‌های انتخاب شده بسیار پایین هستند، تا حد زیادی می‌توان اطمینان حاصل کرد که از دبی بحرانی کمتر هستند. دما و فشار نیز به ترتیب ۷۵ °C و ۲۰۰۰ psi بود.

تزریق پلیمر در مرحله سوم

در تزریق پلیمر به‌صورت مرحله سوم، ابتدا آب با شوری کم در مرحله دوم به اندازه ۲ برابر حجم فضای خالی (۲ PV) تزریق شد تا نمک‌های آب سازند به ویژه یون‌های دو ظرفیتی، تقریباً به‌طور کامل از داخل شن خارج شوند تا کمترین اثر منفی را بر گرانروی پلیمر بگذارد و جذب سطحی پلیمر نیز کاهش یابد. در آزمایش‌های ۱ تا ۳، محلول پلیمر با سازوکار کاهش تحرک‌پذیری و افزایش بازدهی جاروب موجب افزایش تولید نفت می‌شود.

آزمایش شماره ۱

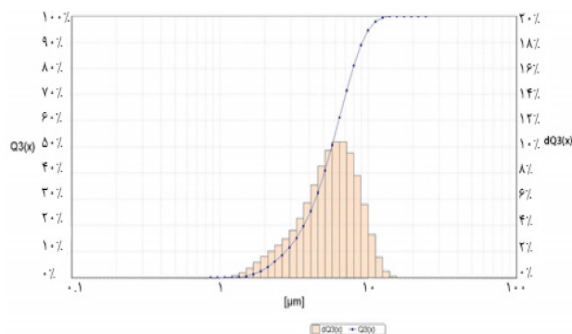
بعد از اشباع کردن شن فشرده با نفت فیلترشده، آب با شوری کم (۱۵۰۰ ppm) در فشار برگشتی psi ۲۰۰۰ و دمای ۷۵ °C داخل مدل شن فشرده ۱.آ تزریق شد. در آزمایش ۱، محلول پلیمر در مرحله سوم با غلظت ۵۰۰ ppm تزریق شد. طبق شکل ۱۲ تزریق محلول پلیمر باعث افزایش بازیافت نفت به میزان ۲٪ شد. طبق منحنی تولید، در نقطه شکست بازیافت نفت حدود ۶۵٪ است که بعد از تزریق مقدار بیشتری از آب با شوری کم، این مقدار به ۷۸٪ رسید. در ادامه تزریق، با تزریق محلول پلیمر، نفت باقی‌مانده در محیط متخلخل جاروب شد و مقدار نفت باقی‌مانده کاهش یافت و مقدار بازیافت کل به ۸۰٪ نفت اولیه افزایش یافت.

جدول ۲ غلظت نمک‌های استفاده شده در تهیه آب‌شور سازند، آب با شوری کم و آب حلال پلیمر

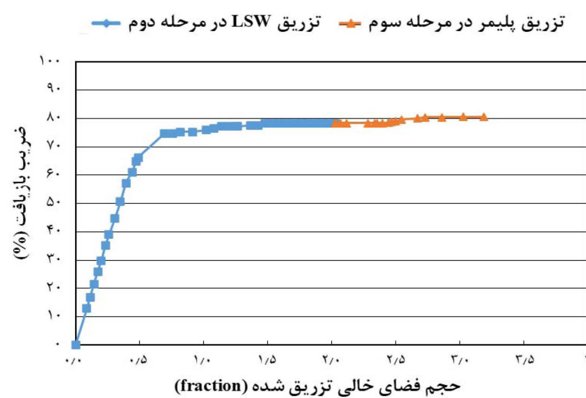
نمک	غلظت (ppm) در آب سازندی	غلظت (ppm) در آب با شوری کم	غلظت (ppm) نمک در آب حلال پلیمر
NaCl	۱۲۷۰۰۰	۱۵۰۰	۱۵۰۰
CaC	۲۶۰۰۰	۰	۰
MgC	۳۴۰۰	۰	۰
NS	۳۰۰	۰	۰
NC	۳۰۰	۰	۰



شـــکل ۱۰ دســـتگاه آنالیـــز توزیـــع انـــدازه ذرات، پژوهشـــکده نانوفنـــاوری دانشـــگاه صنعتـــی ســـهند



شکل ۱۱ نمودار توزیع اندازه ذرات شن



شکل ۱۲ بازیافت نفت در مقابل حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۱

جدول ۳ ترکیب کانی‌شناسی ماسه مورد استفاده در تهیه مدل شن فشرده

نوع کانی	درصد
کوارتز	۸۵
کائولونیت	۸
کلسیت	۶
دیگر ترکیبات	۱

جدول ۴ خواص مدل‌های شن فشرده آماده شده

نمونه شن فشرده	D [1] (cm)	L [2] (cm)	ϕ [3] (%)	K_w (Darcy)	PV (cc) [4]	IOIP (cc) [5]	S_{wi}
آ. ۱	۵	۱۶	۳۷/۸۷۹	۲/۰۷۱	۱۱۶	۷۷	۰/۳۳
آ. ۲	۵	۱۶	۳۹/۱۵۲	۲/۵۵۵	۱۲۳	۷۷	۰/۳۷
آ. ۳	۵	۱۶	۳۹/۷۸	۲/۳۱۸	۱۲۵	۷۶	۰/۳۹
آ. ۴	۵	۱۶	۳۸/۱۹	۲/۱۸۲	۱۲۰	۸۰	۰/۳۳
آ. ۵	۵	۱۶	۳۷/۸۳	۲/۰۴۶	۱۲۲	۷۴	۰/۳۷

آزمایش شماره ۲

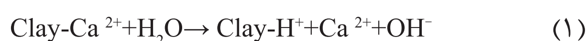
برای بررسی تأثیر غلظت‌های بالاتر پلیمر برافزایش بازدهی جاروب نفت باقی‌مانده، پلیمر با غلظت ppm ۱۰۰۰ بعد از تزریق آب با شوری کم، به مدل شن فشرده آ.۲ تزریق شد. شکل ۱۳ بیانگر روند افزایش تولید و بازیافت نفت در این حالت می‌باشد. براساس شکل ۱۳، در نقطه شکست که برای اولین بار آب تولید می‌شود، تزریق آب با شوری کم موجب تولید نفت تا ۶۳٪ شد و در ادامه تزریق در نهایت میزان بازیافت نفت حاصل از تزریق آب با شوری کم به ۷۷٪ نفت اولیه رسید. با تزریق پلیمر بازیافت نفت ۵٪ افزایش یافت و میزان بازیافت نهایی نفت به ۸۲٪ مقدار نفت اولیه رسید.

آزمایش شماره ۳

با افزایش غلظت پلیمر و حفظ شرایط دیگر، آزمایش دیگری روی شن فشرده شماره آ.۳ انجام شد. ابتدا مانند آزمایش‌های قبل، آب با شوری کم و سپس محلول پلیمر با غلظت ۲۰۰۰ تزریق شد. شکل ۱۴ مقدار بازیافت نفت را در تزریق‌های مراحل دوم و سوم نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، ضریب بازیافت نفت در نقطه شکست حدود ۶۰٪ نفت اولیه می‌باشد و مقدار نهایی آن ۷۳٪ می‌باشد. با تزریق پلیمر ضریب بازیافت نفت به ۸۷/۵٪ رسید.

• تغییرات pH

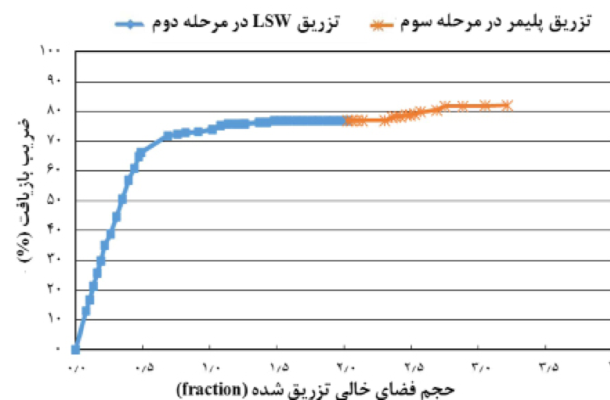
در آزمایش شماره ۳، بعد از جمع‌آوری آب و نفت در لوله‌های فالکن و جدا شدن آب و نفت از یکدیگر و ثبت مقادیر آب و نفت تولید شده در مراحل دوم و سوم، pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود، با افزایش تولید نفت در زمان‌های بعد از نقطه شکست، pH آب تولیدی نیز تقریباً به‌صورت هماهنگ با افزایش تولید، بیشتر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده است، pH آب تولیدی ابتدا از حدود ۶/۶ تا ۸/۲۴ افزایش‌یافته و سپس هماهنگ با کاهش روند افزایشی تولید نفت، مقدار pH تا ۷/۹۲ کاهش می‌یابد. در ادامه با تزریق پلیمر نفت تولیدی افزایش‌یافته و pH نیز به مقدار کمی حداکثر تا ۸/۳۹ افزایش می‌یابد. طبق رابطه ۱ [۵۲]، سازوکار افزایش pH مربوط تبادل یونی واکنشی بین کاتیون‌های محلول و کاتیون‌های متصل به کانی‌های رسی است. با جابه‌جایی کاتیون‌ها در سطح رس با یون‌های H^+ در محلول، pH افزایش می‌یابد و محیط بازی می‌شود.



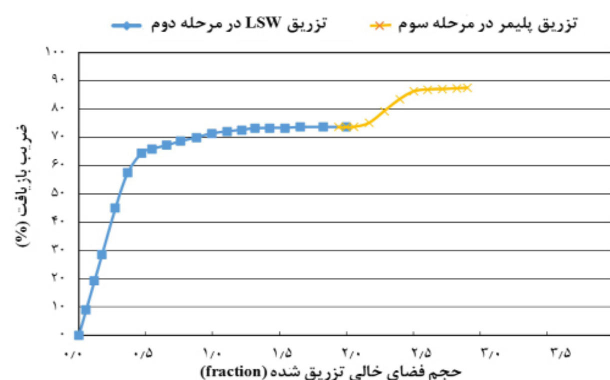
$$\text{Clay-Ca}^{2+} + H_2O \rightarrow \text{Clay-H}^{+} + \text{Ca}^{2+} + OH^{-} \quad (۱)$$

• تغییر ضریب انکسار نور

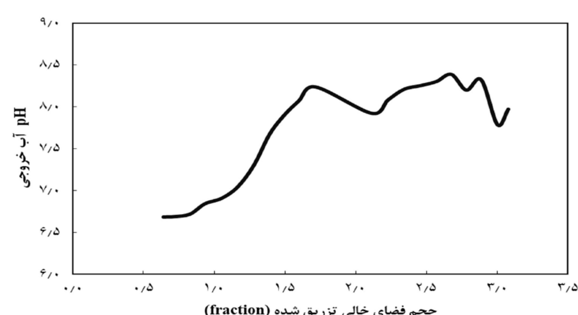
ضریب انکسار آب‌های تولیدشده در آزمایش ۳، با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری ضریب انکسار نور به‌دست آمد. نمونه‌های آب تولیدی بعد از عبور دادن از فیلتر سرنگی در دستگاه اندازه‌گیری ضریب انکسار نوری قرار داده شد. شکل ۱۶ چگونگی تغییرات ضریب انکسار نور (Brix) را برحسب حجم آب‌شور و پلیمر تزریقی نشان می‌دهد. طبق شکل ۱۶ در ابتدا ضریب شکست نور آب تولیدی (که با شوری ارتباط مستقیم دارد) تا اندازه PV ۰/۷ تقریباً ثابت می‌ماند و بعد از آن تا PV ۲ کاهش می‌یابد.



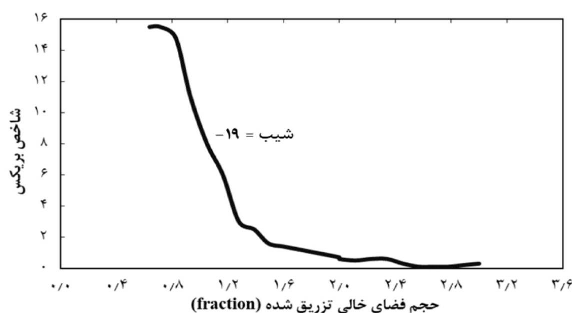
شکل ۱۳ بازیافت نفت در مقابل حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۲



شکل ۱۴ بازیافت نفت در مقابل حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۳



شکل ۱۵ تغییرات pH آب خروجی در آزمایش ۳



شکل ۱۶ کاهش ضریب انکسار نور در طول تولید در مقابل حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۳

بعد از تزریق پلیمر، شوری آب تولیدی نیز تا ۲/۳ PV تقریباً ثابت می‌ماند و سپس به حداقل مقدار ۰/۳ کاهش می‌یابد. رفتار افزایش مقدار شیب ضریب انکسار، متناسب با رفتار منحنی بازیافت نفت است. همان‌طور که در شکل ۱۶ مشاهده می‌شود، در ۱ PV از حجم تزریق‌شده از آب با شوری کم هنوز شوری آب حدود ۱۰۰۰۰۰ ppm است و در ۱ PV، شوری آب تولیدی به حدود ۶۰۰ ppm رسیده است.

تزریق پلیمر در مرحله دوم

در دو آزمایش تزریق به‌صورت مرحله دوم، پلیمر با غلظت‌های ۵۰۰ ppm و ۲۰۰۰ ppm بعد از اشباع شن با نفت، تزریق شد. در تزریق پلیمر در مرحله سوم، میزان جذب سطحی پلیمر به‌دلیل در تماس بودن آن با آب سازند بسیار شور، افزایش می‌یابد. افزایش جذب سطحی باعث کاهش حجم در دسترس پلیمر می‌شود و موجب افزایش سرعت حرکت پلیمر و نرخ برشی در خلل و فرج می‌شود. لذا می‌توان انتظار داشت که نقطه شکست زودتر اتفاق بی‌افتد.

آزمایش شماره ۴

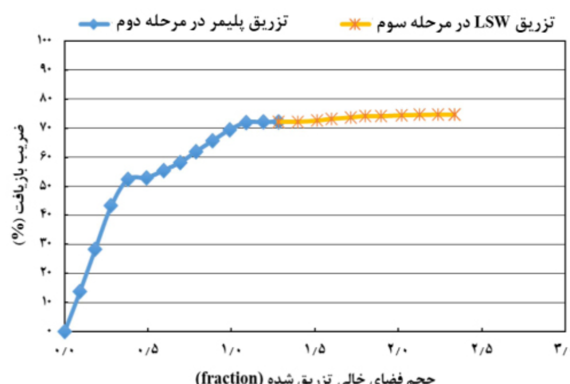
در این آزمایش پلیمر با غلظت ppm ۵۰۰ به داخل ماسه تزریق شد. شکل ۱۷ بیانگر روند تولید نفت و میزان بازیافت نفت می‌باشد. در آزمایش ۴ پلیمر به اندازه PV ۱/۳ و بعد از آن آب با شوری کم تزریق شده است. نمودار بازیافت نفت برحسب حجم سیال تزریقی در شکل ۱۷ نشان داده شده است. در شکل ۱۷، میزان بازیافت نفت در نقطه شکست، حدود ۵۲٪ است که نسبت به تزریق آب با شوری کم در مرحله دوم، حدود ۱۰٪ کمتر می‌باشد.

آزمایش شماره ۵

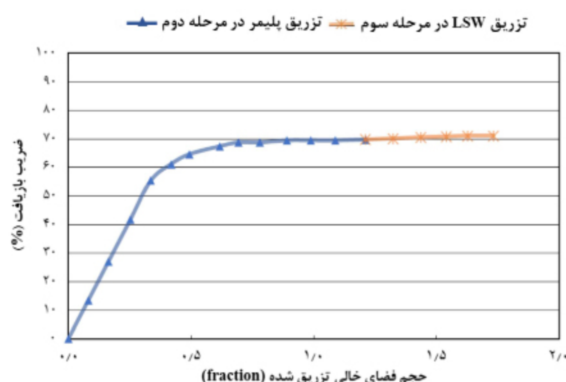
در آزمایش شماره ۵، محلول پلیمر با غلظت ppm ۲۰۰۰ به داخل شن فشرده در مرحله دوم تزریق شد. شکل ۱۸ بیانگر روند تولید نفت و میزان بازیافت می‌باشد. در آزمایش ۵ پلیمر به‌اندازه PV ۱/۳ و بعد از آن آب با شوری کم تزریق شده است. طبق شکل ۱۸، میزان بازیافت نفت در نقطه شکست، حدود ۵۷٪ می‌باشد که نسبت به آزمایش ۴، حدود ۵٪ افزایش دارد. در آزمایش ۵، هر چند که با افزایش غلظت پلیمر جذب سطحی نیز افزایش می‌یابد، ولی میزان تأثیر منفی این جذب سطحی به‌اندازه‌ای نبوده است که بر تأثیر مثبتِ بهبود نسبت تحرک‌پذیری و بازدهی جاروب، غلبه کند. بنابراین، میزان نهایی تولید نفت افزایش یافته است.

• تغییرات pH:

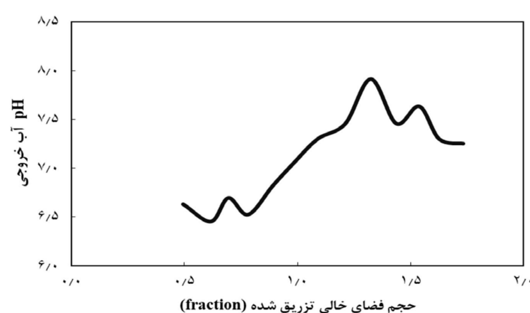
در طول تزریق پلیمر در مرحله دوم، pH آب خروجی آزمایش شماره ۵ با استفاده از pH سنج اندازه گرفته شد. شکل ۱۹ نشان می‌دهد که همزمان با افزایش تولید نفت، pH نیز افزایش می‌یابد و با توقف روند افزایش تولید نفت pH نیز کم می‌شود. در نهایت با توقف تولید نفت، افزایش pH نیز متوقف می‌شود. با مقایسه منحنی‌های افزایش pH در شکل‌های ۱۵ و ۱۹ می‌توان مشاهده کرد که افزایش pH در آزمایش شماره ۳ بیشتر از آزمایش ۵ می‌باشد.



شکل ۱۷ بازیافت نفت در مقابل حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۴



شکل ۱۸ بازیافت نفت در مقابل حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۵



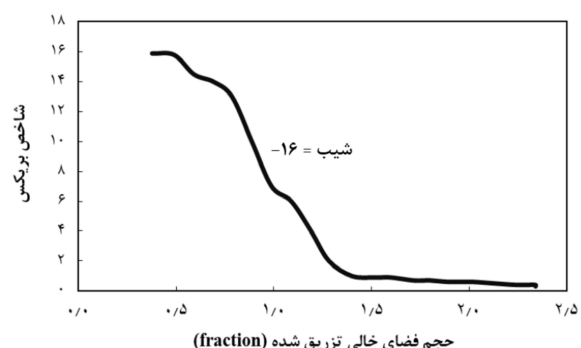
شکل ۱۹ تغییرات pH آب خروجی در آزمایش شماره ۵

• تغییر ضریب انکسار نور

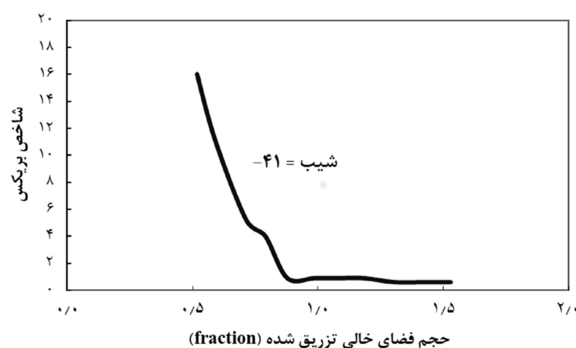
ضریب انکسار آب‌های تولیدشده‌ی آزمایش‌های ۴ و ۵، به‌ترتیب در شکل‌های ۲۰ و ۲۱ نشان داده شده است. در شکل ۲۰ شیب کاهش شوری نسبت به شکل ۲۱ کمتر است. دلیل این تفاوت ناشی از تمایل بیشتر پلیمر با غلظت ۵۰۰ ppm برای امتزاج‌پذیری نسبت به غلظت ۲۰۰۰ ppm است. دلیل دیگر می‌تواند ناشی حرکت پیستون‌وار بیشتر سیال جابه‌جا کننده در شکل ۱۷ باشد. همان‌طور که در شکل ۲۱ مشاهده می‌شود، در ۱ PV تزریق شده از پلیمر، شوری آب تولیدی به حدود ۹۰۰۰ ppm رسیده است که در مقایسه با آزمایش ۳ به سرعت توانسته است آب‌شور سازند را خارج نماید. با توجه به اینکه گرانروی پلیمر تزریق شده بیشتر از آب با شوری کم است و پلیمر به‌صورت امتزاجی آب‌شور سازند را جابه‌جا می‌کند، لذا آب شور سازند به‌صورت پیستونی از شن فشرده خارج شده است. با مقایسه ضریب انکسار نوری و ضریب بازیافت نفت در تزریق پلیمر و آب با شوری کم در مرحله دوم می‌توان به این نتیجه رسید که هر چند با توجه شکل ۱۸ حرکت پیستونی در آزمایش ۵ بیشتر بوده است؛ اما پلیمر به‌دلیل اثر جذب سطحی پلیمر و باقی ماندن آن در محیط متخلخل، نتوانسته است تمام خلل و فرج را جاروب نماید و برخی از خلل و فرج از دسترس پلیمر دور مانده است.

• آزمایش تعیین ضریب کاهش تراوایی

برای بررسی تأثیر تزریق پلیمر بر تراوایی محیط متخلخل، آزمایش تعیین ضریب باقی‌مانده کاهش تراوایی در یک نمونه شن فشرده انجام شد. برای تعیین این ضریب، بعد از اشباع مدل شن فشرده با آب شور سازند و تعیین تراوایی آن، بلافاصله پلیمر با غلظت ۵۰۰ ppm تزریق شد و تراوایی پلیمر نیز اندازه‌گیری شد. تراوایی آب در حضور ۱۰۰٪ آب سازند ۲/۳ و تراوایی پلیمر برابر با ۰/۱۲۴ Da محاسبه گردید. لذا طبق رابطه $RF=k_w/k_p$، F_{kr} برابر با ۱۸/۵۴ می‌شود. عامل کاهش تراوایی توسط جذب سطحی پلیمر و بسته شدن خلل و فرج محیط متخلخل را می‌توان دلیلی بر کاهش بازیافت نفت در حالت تزریق مرحله دوم در آزمایش‌های ۴ و ۵ نسبت به آزمایش‌های ۱ تا ۳ دانست.



شکل ۲۰ کاهش ضریب انکسار نور در طول تولید برحسب حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۴



شکل ۲۱ کاهش ضریب انکسار نور در طول تولید برحسب حجم فضای خالی سیال تزریق شده، آزمایش ۵

نتیجه‌گیری

تزریق آب با شوری کم می‌تواند ضریب تولید نفت سنگین را با سازوکارهای مختلفی افزایش دهد. تزریق آب با شوری کم از روش‌های کم هزینه می‌باشد که می‌توان با کنترل شرایط و ایجاد شرایط برای فعالیت سازوکارهای مربوط به تزریق آب با شوری کم، ضریب بازیافت نفت را افزایش داد. تزریق پلیمر با افزایش بازدهی جابه‌جایی میکروسکوپی با استفاده از کاهش دادن نسبت تحرک‌پذیری سیال جابه‌جا کننده، در کاهش دادن نفت باقی‌مانده در محیط متخلخل موثر است. به‌طور کلی نتایج زیر را می‌توان از آزمایش‌های انجام شده به دست آورد:

۱- همان‌طور که در نمودارهای تولید تزریق پلیمر به‌صورت مرحله سوم دیده شد، با افزایش غلظت پلیمر از ppm ۵۰۰ به ppm ۲۰۰۰، میزان افزایش بازیافت نفت از ۲٪ به ۱۵٪ افزایش یافت. با افزایش غلظت پلیمر گرانروی پلیمر افزایش‌یافته و نسبت تحرک‌پذیری کاهش می‌یابد. در نتیجه با افزایش بازدهی جابه‌جایی میکروسکوپی نفت بیشتری جابه‌جا شده و مقدار کمتری از آن در محیط متخلخل باقی می‌ماند.

۲- در تزریق محلول پلیمر به‌صورت مرحله دوم، یون‌های دو ظرفیتی که با غلظت بالا هم در آب نمک مخزن و هم در سنگ مخزن وجود دارد، سبب کروی شدن زنجیره‌های مستقیم پلیمر شده و منجر به رسوب و جذب سطحی پلیمر می‌شوند. بنابراین، میزان بازیافت نفت در آزمایش‌های ۴ و ۵ نسبت به آزمایش‌های ۱ تا ۳ کمتر شده است. در آزمایش‌های ۱ تا ۳، حضور یون‌های دو ظرفیتی در محیط متخلخل به‌دلیل تزریق محلول آب نمک قبل از تزریق محلول پلیمر، کاهش یافته است.

۳- در تزریق پلیمر به‌صورت مرحله دوم (آزمایش‌های ۴ و ۵) با توجه به در تماس بودن مستقیم پلیمر با آب‌شور سازند حاوی یون‌های دو ظرفیتی، گرانروی محلول کاهش یافته و نتوانسته است نفت بیشتری را جاروب نماید.

۴- در تزریق مرحله دوم آب‌شور و تزریق مرحله سوم پلیمر، سازوکار افزایش pH که خود عاملی برای تغییر ترشوندگی به‌سمت آب‌دوستی است، مشاهده می‌گردد. بنابراین، همان‌طور که در شکل‌های بازیافت نفت مشاهده می‌شود، میزان نفت بازیافت شده در آزمایش‌های ۱ تا ۳ نسبت به آزمایش‌های ۴ و ۵ بیشتر می‌باشد.

۵- با توجه به نتایج به‌دست آمده از تزریق پلیمر در مرحله سوم، برای افزایش بازیافت نفت از محیط، لازم نیست گرانروی پلیمر به گرانروی نفت نزدیک باشد. البته با افزایش غلظت (و گرانروی) پلیمر، میزان بازیافت نفت افزایش می‌یابد.

۶- آنالیز انکسار نوری آب‌های تولیدی نشان می‌دهد که در تزریق آب با شوری کم به‌صورت مرحله دوم، به دلیل امتزاج‌پذیری بالای بین آب با شوری کم و آب سازند، تغییرات شوری به‌صورت تدریجی و در PV ۲ تزریق، به حدود ۰/۶ می‌رسد درحالی‌که در تزریق پلیمر به‌صورت مرحله دوم، مخصوصاً در آزمایش شماره ۵ این تغییرات سریع‌تر بوده و در کمتر از PV ۱ مقدار ضریب انکسار به ۰/۹ می‌رسد. تغییرات تدریجی نشانگر امتزاج‌پذیری بالا با آب سازند است.

مراجع

[1]. Bernard, G.G. (1967). Effect of floodwater salinity on recovery of oil from cores containing clays, In SPE California Regional Meeting, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/1725-MS.

[2]. Buckley, J., Morrow, N. (2010). Improved oil recovery by low salinity waterflooding: a mechanistic review, In 11th international symposium on evaluation of wettability and its effect on oil recovery, Calgary, 63(5),106-112 doi:10.2118/129421-MS.

[3]. McGuire, P. L., Chatham, J. R., Paskvan, F. K., Sommer, D. M., & Carini, F. H. (2005). Low salinity oil recovery: An exciting new EOR opportunity for Alaska›s North Slope, In SPE Western Regional Meeting, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/93903-MS.

[4]. Lager, A., Webb, K. J., Black, C. J. J., Singleton, M., & Sorbie, K. S. (2008). Low salinity oil recovery-an experimental investigation1. Petrophysics-The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description, Petrophysics, 49(01).
[5]. Ligthelm, D.J., Gronsveld, J., Hofman, J., Brussee, N., Marcelis, F., van der Linde, H. (2009). Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition, In EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/119835-MS.
[6]. RezaeiDoust, A., Puntervold, T., Strand, S., & Austad, T. (2009). Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms, Energy & fuels, 23(9). 4479-4485, doi.org/10.1021/ef900185q.
[7]. Bahaloo Horeh, M., Ghorbanizadeh, S., & Rostami, B. (2020). The effect of water-soluble compounds of acidic crude oil on surface and inter facial tension in low salinity water injection, Journal of Petroleum Research, 29(109). 52-63.
[8]. Alotaibi, M. B., Azmy, R. M., & Nasr-El-Din, H. A. (2010). A comprehensive EOR study using low salinity water in sandstone reservoirs, In SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/129976-MS.
[9]. Morrow, N., & Buckley, J. (2011). Improved oil recovery by low-salinity waterflooding, Journal of Petroleum Technology, 63(05). 106-112, doi.org/10.2118/129421-JPT.
[10]. Han, P., Geng, J., Ding, H., Zhang, Y., & Bai, B. (2020). Experimental study on the synergistic effect of nanogel and low salinity water on enhanced oil recovery for carbonate reservoirs, Fuel, 265, 116971, doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116971.
[11]. Austad, T., RezaeiDoust, A., & Puntervold, T. (2010). Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs, In Improved Oil Recovery Symposium, SPE 129767, 1-17, doi.org/10.2118/129767-MS.
[12]. Sohrabi, M., Mahzari, P., Farzaneh, S. A., Mills, J. R., Tsolis, P., & Ireland, S. (2017). Novel insights into mechanisms of oil recovery by low salinity water injection, In SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, Society of Petroleum Engineers, 22 (02). 407–416, doi.org/10.2118/172778-PA.
[13]. Jerauld, G. R., Lin, C. Y., Webb, K. J., & Seccombe, J. C. (2008). Modeling low-salinity waterflooding, SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 11(06), 1000-1012, doi.org/10.2118/102239-PA.
[14]. Malmir, P., Hashemi, A., & Soltani Solgani, B. (2019). Experimental study of polymer injection on enhanced oil recovery from heavy oil reservoirs and determination of optimum injection concentration, Journal of Petroleum Research, 29(98-3). 120-130, doi: 10.22078/PR.2019.3503.2602.
[15].Kyani, A., & Hashemizadeh, A. (2022). Successful case studies on the use of polymers to EOR by polymer flooding, Journal of Petroleum Research, 32(1401-1). 24-50, doi: 10.22078/PR.2022.4508.3033.
[16]. Sharma, M. M., & Filoco, P. R. (2000). Effect of brine salinity and crude-oil properties on oil recovery and residual saturations, SPE Journal, 5 (03): 293–300, doi.org/10.2118/65402-PA.
[17]. Ayirala, S., Boqmi, A., Alghamdi, A., & AlSofi, A. (2019). A designer water process for offshore low salinity and polymer flooding applications, In SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, 2019, 1 - 15 doi.org/10.3997/2214-4609.201900094.
[18]. Fjelde, I., Omekeh, A. V., & Sokama-Neuyam, Y. A. (2014). Low salinity water flooding: Effect of crude oil composition, In SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/169090-MS.
[19]. Shaker Shiran, B., & Skauge, A. (2013). Enhanced oil recovery (EOR) by combined low salinity water/polymer flooding, Energy & Fuels, 27(3). 1223-1235, doi.org/10.1021/ef301538e.
[20]. Cottin, C., Bourgeois, M., Bursaux, R., Jimenez, J., & Lassalle, S. (2014) Secondary and tertiary polymer flooding on highly permeable reservoir cores: experimental results, In SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/169692-MS.
[21]. Yang, J., Dong, Z., & Lin, M. (2015). The Impact of brine composition and salinity on the wettability of sandstone, Petroleum Science and Technology, 33(4). 430-436, doi.org/10.1080/10916466.2014.990093.
[22]. Delamaide, E. (2016). Comparison of primary, secondary and tertiary polymer flood in heavy oil-field results, In SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/180852-MS.
[23]. Mokhtari, R., & Ayatollahi, S. (2019). Dissociation of polar oil components in low salinity water and its impact on crude oil–brine interfacial interactions and physical properties. Petroleum Science, 16(2). 328-343.
[24]. Zhao, Y., Yin, S., Seright, R. S., Ning, S., Zhang, Y., & Bai, B. (2021). Enhancing heavy-oil-recovery efficiency by combining low-salinity-water and polymer flooding, SPE Journal, 26(03). 1535-1551, doi.org/10.2118/204220-PA.
[25]. Farhadi, H., Fatemi, M., & Ayatollahi, S. (2021). Experimental investigation on the dominating fluid-fluid and rock-fluid interactions during low salinity water flooding in water-wet and oil-wet calcites, Journal of Petro

leum Science and Engineering, 204, 108697, doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108697.
[26]. Darvish Sarvestani, A., Rostami, B., & Mahani, H. (2021). Polymer-enhanced low-salinity brine to control in situ mixing and salt dispersion in low-salinity waterflooding, Energy & Fuels, 35(13). 10540-10550, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00871.
[27]. Hashmet, M. R., Onur, M., & Tan, I. M. (2014). Empirical correlations for viscosity of polyacrylamide solutions with the effects of salinity and hardness, Journal of Dispersion Science and Technology, 35(4). 510-517, doi.org/10.1080/01932691.2013.797908.
[28]. Lee, S., Kim, D. H., Huh, C., & Pope, G. A. (2009). Development of a comprehensive rheological property database for EOR polymers, In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, SPE-124798-MS, doi.org/10.2118/124798-MS.
[29]. Atthawutthisin, N. (2012). Numerical simulation of low salinity water flooding assisted with chemicalflooding for enhanced oil recovery, NTNU Open, hdl.handle.net/11250/239817.
[30]. Gao, C. (2013). Viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide under shearing and heat, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 3(3). 203-206.
[31]. Sorbie, K.S. (2013). Polymer-improved oil recovery, Springer Science & Business Media.
[32]. Lotsch, T., Muller, T., & Pusch, G. (1985). The effect of inaccessible pore volume on polymer coreflood experiments, In SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/13590-MS.
[33]. Ghaleh Golab, E., Riahi, S., Vatankhah-Varnosfaderani, M., & Nakhaee, A. (2019). Synthesis, introduction and study of the rheological properties of a novel polymeric surfactant and its effect on interfacial tension in different salinity, Journal of Petroleum Research, 29(98-4). 74-88, doi: 10.22078/pr.2019.3659.2670.
[34]. Al-Hamairi, A., & AlAmeri, W. (2020). Development of a novel model to predict HPAM viscosity with the effects of concentration, salinity and divalent content, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 10(5). 1949-1963.
[35]. Thomas, A., Gaillard, N., & Favero, C. (2012). Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery, Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles, 67(6). 887-902, doi.org/10.2516/ogst/2012065.
[36]. Kumar, S., Tiwari, R., Husein, M., Kumar, N., & Yadav, U. (2020). Enhancing the performance of HPAM polymer flooding using nano CuO/Nanoclay blend, Processes, 8(8). 907, doi.org/10.3390/pr8080907.
[37]. Almansour, A. O., AlQuraishi, A. A., AlHussinan, S. N., & AlYami, H. Q. (2017). Efficiency of enhanced oil recovery using polymer-augmented low salinity flooding, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 7(4). 1149-1158, doi: 10.1007/s13202-017-0331-5.
[38]. Sheng, J. (2010). Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice, Gulf Professional Publishing.
[39]. Chhabra, R. P. (2006). Bubbles, drops, and particles in non-Newtonian fluids. CRC press.
[40]. Lakatos, I., Lakatos-Szabo, J., & Toth, J. (1981). Factors influencing polyacrylamide adsorption in porous media and their effect on flow behavior, Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, Springer, 821-842.
[41]. Lee, L. T., Lecourtier, J., & Chauveteau, G. (1989). Influence of calcium on adsorption properties of enhanced oil recovery polymers, oil-field chemistry, American Chemical Society, 224-240, doi: 10.1021/bk-1989-0396.ch011.
[42]. Seright, R. S., Campbell, A. R., Mozley, P. S., & Han, P. (2010). Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations, SPE Journal, 15(02). 341-348, doi.org/10.2118/121460-PA.
[43]. Rashidi, M., Sandvik, S., Blokhus, A. M., & Skauge, A. (2009). Static and dynamic adsorption of salt tolerant polymers, In European Symposium on Improved Oil Recovery, Frances, doi.org/10.3997/2214-4609.201404862.
[44]. Moradi-Araghi, A., & Doe, P. H. (1987). Hydrolysis and precipitation of polyacrylamides in hard brines at elevated temperatures, SPE Reservoir Engineering, 2(02). 189-198, doi.org/10.2118/13033-PA.
[45]. Davison, P., & Mentzer, E. (1982). Polymer flooding in North Sea reservoirs, Society of Petroleum Engineers Journal, 22(03). 353-362, doi.org/10.2118/9300-PA.
[46]. Toulhoat, H., & Lecourtier, J. (Eds.). (1992). Physical chemistry of colloids and interfaces in oil production: proceedings of the 6th IFP exploration and production research conference, Held in Saint-Raphaël, September 4-6, 1991, Gulf Publishing Company.
[47]. Mishra, S., Bera, A., & Mandal, A. (2014). Effect of polymer adsorption on permeability reduction in enhanced oil recovery, Journal of Petroleum Engineering, 2014, 1-10, doi.org/10.1155/2014/395857.
[48]. Ghaleh Golab, E., & Riahi, S. (2022). Evaluation of adsorption of a polymeric surfactant on reservoir rock in different conditions and its comparison with HPAM, Journal of Petroleum Research, 32(1401-1). 95-107, doi:10.22078/PR.2021.4383.2988.

[49]. Broseta, D., Medjahed, F., Lecourtier, J., & Robin, M. (1995). Polymer adsorption/retention in porous media: Effects of core wettability on residual oil, SPE Advanced Technology Series, 3 (01). 103–112, doi.org/10.2118/24149-PA.
[50]. Needham, R. B., & Doe, P. H. (1987). Polymer flooding review, Journal of Petroleum Technology, 39(12). 1503-1507, doi.org/10.2118/17140-PA.
[51]. Lyons, W. (2009). Working guide to reservoir engineering, Gulf Professional Publishing.
[52]. Piñerez T, I. D., Austad, T., Strand, S., Puntervold, T., Wrobel, S., & Hamon, G. (2016). Linking low salinity EOR effects in sandstone to pH, mineral properties and water composition, In SPE Improved Oil Recovery Conference, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/179625-MS.

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۹۹-۸۸

سنتز ساده و سریع نانوکاتالیست‌های اسپینل منیزیم جهت تولید بنزیل تولوئن

بهگام رحمانی وحید* و حامد نایب‌زاده

دانشکده مهندسی مواد و شیمی، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۹

چکیده

در این پژوهش دو اسپینل $MgFe_2O_4$ و $MgAl_2O_4$ به‌روش ساده و سریع مکانیکی-شیمیایی سنتز شدند. استفاده از آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا باعث بسیار کم شدن زمان آسیاب کردن گردید. برای بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های سنتز شده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX-dot mapping)، سطح ویژه و تخلخل (BET-BJH) و بررسی قدرت مغناطیسی استفاده شد. همچنین قدرت اسیدی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از روش تیتراسیون کروماتوگرافی پالسی به‌دست آورده شد. نتایج حاصل از XRD سنتز موفقیت آمیز هر دو نمونه را تأیید کرد و نشان داد که این دو نمونه با بلورهای بزرگ سنتز شده‌اند. نتایج سایر آنالیزها هم مطابقت خوبی را با یکدیگر نشان دادند. برای بررسی قدرت کاتالیستی اسپینل‌های سنتز شده، این نمونه‌ها در واکنش تولید بنزیل تولوئن توسط تولوئن و بنزیل کلراید با کمک امواج مایکروویو مورد استفاده قرار گرفتند. در شرایط واکنشی ۳ min و توان ۳۰۰ W مایکروویو با نمونه $MgAl_2O_4$ هیچ تبدیلی حاصل نشد درحالی‌که با همین شرایط نمونه $MgFe_2O_4$ تبدیل کامل ۱۰۰٪ را حاصل کرد و حتی بعد ۳ بار استفاده مجدد هم در این مقدار تغییری مشاهده نشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از عملکرد کاتالیستی و قابلیت مغناطیسی بالای نمونه $MgFe_2O_4$ که عاملی تأثیرگذار جهت جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش است، به‌نظر می‌رسد که می‌توان امید زیادی به اقتصادی شدن تولید این کاتالیست داشت.

کلمات کلیدی: آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا، روش مکانیکی-شیمیایی، $MgAl_2O_4$، $MgFe_2O_4$، بنزیل تولوئن

مقدمه

اکسیدهای بسیار زیادی با ترکیب MN_2O_4 که M یک فلز با ظرفیت ۲+ (مانند Mg^{+2}، Cu^{+2}، Zn^{+2}) و N یک فلز با ظرفیت ۳+ (مانند Al^{+3}، Fe^{+3}، Cr^{+3}) می‌باشد، در طبیعت یافت می‌شوند و یا با توجه به نیاز صنایع سنتز می‌شوند [۳-۱]. شکل بلوری این دسته از اکسیدها به صورت مکعبی می‌باشد [۴ و ۵] که با نام کلی اسپینل‌ها شناخته شده و از خانواده سرامیک‌ها محسوب می‌شوند و همچنین دارای خواص بسیار قابل توجهی مانند مقاومت حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی مناسب، دمای ذوب بسیار بالا، مقاومت بالا در برابر حملات شیمیایی هستند [۹-۶]. این مشخصات مناسب باعث شده‌است تا از این مواد برای کاربردهای صنعتی

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی behgam@esfarayen.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.5049.3256)

مختلف مانند. مواد مقاوم حرارتی، سنسورهای مختلف، ساخت لیزر، صنایع الکتریکی، فیلترهای سرامیکی، سردسازی مغناطیسی، کاتالیست و یا پایه کاتالیستی استفاده شود [۱۴-۱۰] روش‌های مختلفی برای سنتز اسپینل‌ها مانند سل ژل، سل ژل اصلاح شده، هم رسوبی، احتراقی، هیدروترمال، سالووترمال و احتراقی با کمک مایکروویو در مقالات گزارش شده‌است [۲۰-۱۵]. با استفاده از هر کدام از این روش ها مشخصات ایجاد شده در اسپینل تغییر میکند. برای مثال با استفاده از روش احتراقی اسپینل‌های سنتز شده دارای خلل و فرج فراوانی هستند و به‌عبارتی یک ماده کاملاً متخلخل سنتز می‌شود [۱۳، ۲۱ و ۲۲]، یا با استفاده از روش رسوبی که بسیار مرسوم است اسپینل‌های سنتز شده بسیار ریز و همگن سنتز می‌شوند [۲۵-۲۳]. استفاده از روش واکنش حالت جامد که از اکسیدهای فلزی برای سنتز اسپینل‌ها استفاده می شود و نیاز به کلسینه کردن در دماهای بالا (C° ۱۶۰۰-۱۴۰۰) دارد، پودر به‌دست آمده دارای شکل و اندازه های غیریکنواخت می‌باشد [۲۶ و ۲۷]. در روش رسوبی و سل ژل نیاز به‌صرف زمان زیادی برای آماده‌سازی و همچنین صرف هزینه جهت فیلتراسیون داریم [۲۸ و ۲۹]. به همین علت پژوهش‌گران همیشه در پی استفاده از روش‌های مختلف جهت سنتز مواد هستند تا بهترین روش را از نظر مزایا و سادگی انتخاب کنند. اخیراً استفاده از روش مکانیکی-شیمیایی جهت سنتز نانو سرامیک‌ها مورد توجه قرار گرفته است زیرا با استفاده از این روش مواد به‌صورت همگن و یکنواخت سنتز می‌شوند و همچنین این روش نسبت به‌سایر روش‌ها بسیار ساده‌تر می‌باشد [۳۳-۳۰]. در چندین مقاله برای سنتز اسپینل‌ها از روش مکانیکی- شیمیایی استفاده شده‌است [۳۶-۳۴]. در این مقالات برای سنتز به‌روش مکانیکی شیمیایی از آسیاب گلوله‌ای با سرعت حداکثر ۳۵۰ rpm و زمان‌های طولانی که گاهی به ۲۴ h نیز میرسد استفاده شده‌است. برخی از پژوهش‌گران برای کاهش زمان استفاده از آسیاب گلوله‌ای و در نتیجه سریع‌تر شدن سنتز نمونه‌ها از امواج ماکروویو همراه با آسیاب گلوله‌ای استفاده کرده‌اند تا انرژی مورد نیاز برای شکستن و یا تشکیل پیوندها سریع‌تر تأمین شود [۳۹-۳۷].

در کار حاضر اسپینل $MgAl_2O_4$ و اسپینل مغناطیسی $MgFe_2O_4$ با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا[1] سنتز شدند. با استفاده از این روش به‌علت سرعت زیاد آسیاب گلوله‌ای انرژی مورد نیاز برای خردکردن ذرات و یا شکستن و تشکیل پیوندهای جدید سریع‌تر تأمین می‌شود که در نتیجه زمان استفاده از آسیاب گلوله‌ای و سنتز نمونه‌ها به اندازه قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. نمونه‌های سنتز شده با این روش توسط آنالیزهای مختلف تعیین مشخصه شدند و در نهایت برای بررسی خواص کاتالیستی اسپینل‌های $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$، از آنها جهت انجام واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید با کمک امواج مایکروویو استفاده شد.

مواد و روش‌ها

مواد

برای سنتز نانوکاتالیست‌های $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ از پودر اکسید منیزیم (MgO، ۹۹٪، آلدریچ)، پودر اکسید آلومینیم (Al_2O_3، ۹۹٪، مرک)، پودر اکسید آهن III (α-Fe_2O_3، ۹۹٪، مرک) استفاده شد. برای واکنش آلکیلاسیون[2] نیز از بنزیل کلراید ($C_6H_5CH_2Cl$، ۹۹٪، آلدریچ) و تولوئن ($C_6H_5CH_3$، ۹۹/۳٪، سیگما- آلدریچ) استفاده گردید. تمامی این مواد بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی استفاده شدند.

روش آماده‌سازی نانوکاتالیست‌ها

برای سنتز نانو کاتالیست اسپینلی $MgAl_2O_4$ به‌روش مکانیکی- شیمیایی، مقادیر استوکیومتری از MgO و Al_2O_3 همراه با تعداد مشخصی گلوله استیل در محفظه استیل مخصوص دستگاه آسیاب گلوله‌ای

1. High-Speed Ball-Milling
2. Alkylation

سرعت بالا (E_{max} model, Retsch، آلمان) ریخته شدند و پس از قرار دادن محفظه در جای خود، سرعت دستگاه برروی ۹۰۰ rpm و زمان آن برای ۱ h تنظیم شد. پس از پایان کار آسیاب گلوله‌ای، پودر به‌دست آمده جهت انجام کلسیناسیون در کوره با جریان هوا در دمای ۹۰۰ °C به‌مدت ۳ h قرار داده شد. برای سنتز $MgFe_2O_4$ به‌روش مکانیکی-شیمیایی نیز مانند مراحل بالا انجام شد با این تفاوت که این‌بار MgO و α-Fe_2O_3 در محفظه آسیاب گلوله‌ای ریخته شدند. سایر پارامترها مانند زمان و دمای کلسیناسیون و سرعت و زمان آسیاب گلوله‌ای کاملا مشابه انتخاب شدند.

روش‌های تعیین مشخصه نانوکاتالیست‌ها

برای بررسی مشخصات نانوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX-dot mapping)، سطح ویژه و تخلخل (BET-BJH) و بررسی قدرت مغناطیسی استفاده شد. همچنین برای بررسی قدرت اسیدی کاتالیست‌ها از روش تیتراسیون پیریدین (Pyridne) و دی متیل پیریدین (Dimethyl Pyridine) با کروماتوگراف گازی (Gas Chromatograph) استفاده شد[1]. برای بررسی ساختار بلوری نانوکاتالیست‌ها از دستگاه D8 ADVANCE (Brucker، آلمان) در بازه ۱۰ تا ۸۰° استفاده شد. مورفولوژی سطحی و اندازه سطحی ذرات نانوکاتالیست‌های سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل JEM-1400 (JEOL، آمریکا) و همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل JSM-7800F Prime (JEOL، آمریکا) بررسی شد. برای به‌دست آوردن ترکیب سطحی عناصر و گونه‌های مواد از آنالیزگر EDX مدل X-Max^N (Oxford Instrument، انگلستان) استفاده شد. با توجه به اهمیت سطح ویژه و قطر حفرات کاتالیست‌ها، دستگاه ASAP 2000 (Micromeritics Instrument، آمریکا) برای اندازه‌گیری این مشخصات به‌روش BET-BJH مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه حساسیت سنج مغناطیسی MS2 (Bartington Instruments، انگلستان) نیز برای بررسی قدرت مغناطیسی اسپینل $MgFe_2O_4$ استفاده شد.

تجهیزات آزمایشگاهی برای بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌ها

جهت بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتز شده، این اسپینل‌ها در واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید با کمک امواج مایکروویو مورد استفاده قرار گرفتند. جهت انجام این واکنش مقدار ۲ mL تولوئن و ۰/۲ mL بنزیل کلراید در یک بالن ۱۰ mL ریخته شد و همچنین ۰/۰۲۵ g کاتالیست نیز به این مخلوط اضافه گردید. این بالن در دستگاه مایکروویو (CEM Discover، آمریکا) قرار گرفت به طوری که خروجی بالن جهت باز گشت مواد تبخیر شده حین واکنش به یک مبرد متصل شد. این واکنش در زمان ۳ min با توان ۳۰۰ W انجام شد. پس از انجام واکنش محصول به‌دست آمده (توسط فیلتر سرنگی برای نمونه $MgAl_2O_4$ و یک مگنت برای نمونه $MgFe_2O_4$) از کاتالیست جدا شد. از دستگاه کروماتوگراف (Hewlett Packard 5890 Series II) همراه با ستون مویینه (SUPELCO ALPHA-DEX 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) برای به‌دست آوردن درصد تبدیل واکنش استفاده شد. همچنین جهت بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست‌ها، کاتالیست جدا شده پس از هر بار واکنش به‌مدت ۲۴ h در آون با دمای ۱۱۰ °C خشک شد و مجددا در واکنش آلکیلاسیون مورد استفاده قرار گرفت.

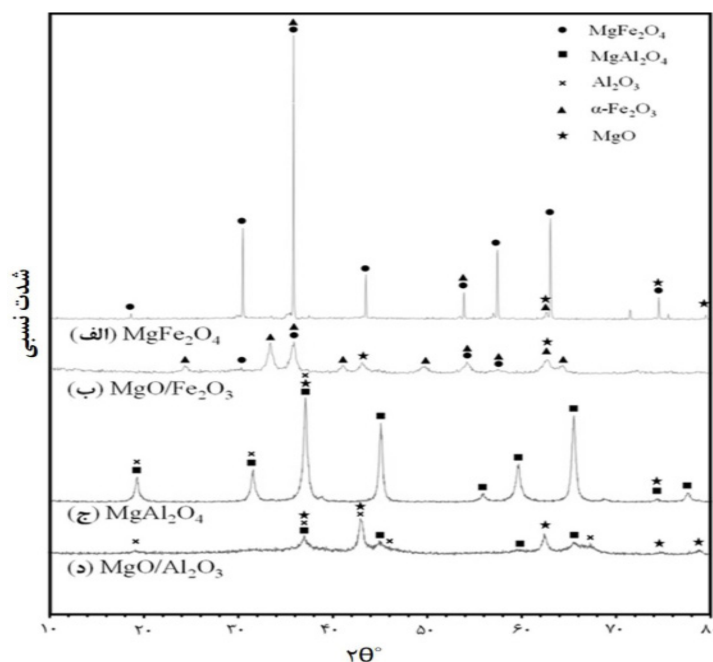
بحث و نتایج

تعیین مشخصات نانوکاتالیست‌ها

آنالیز XRD

در شکل ۱ آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده قابل مشاهده است.

1. Pulse Chromatographic Titration Methodology



شکل ۱ آنالیز XRD نانوکاتالیست‌های $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ سنتزی به‌روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا

برای بررسی بهتر اثر آسیاب گلوله‌ای از نمونه‌های آسیاب شده قبل و بعد از کلسیناسیون XRD گرفته شد. در شکل ۱- ب) الگوی مربوط به مخلوط MgO/Fe_2O_3 آسیاب شده قبل از کلسینه می‌باشد. با مقایسه پیک‌های این نمونه با پیک‌های استاندارد JCPDS اکسید آهن III (JCPDS: 01-084-0306; 2θ=24.1, 33.2, 35.6, 40.9, 49.5, 54.1, 57.6, 62.4, 64.0, 72.0°) و اکسید منیزیم (JCPDS: 01-077-2364; 2θ=37.0, 42.9, 62.3, 74.7, 78.7°) به‌راحتی می‌توان وجود این دو اکسید را در نمونه تشخیص داد و همچنین پیک‌های کوچکی مربوط به استاندارد اسپینل $MgFe_2O_4$ (JCPDS: 01-073-2211; 2θ=30.2, 35.6, 43.2, 53.6, 57.2, 62.8, 74.3°) در این نمونه مشاهده شد که نشان می‌دهد انرژی آسیاب گلوله‌ای توانسته است تا حدودی پیوندهای اکسیدهای آهن و منیزیم را بشکند و پیوندهای جدیدی به‌وجود آورد. اما در شکل ۱- الف الگوی مربوط به مخلوط MgO/Fe_2O_3 آسیاب شده بعد از کلسیناسیون می‌باشد که با مقایسه پیک‌های آن با پیک‌های استاندارد، تشکیل موفقیت‌آمیز اسپینل $MgFe_2O_4$ اثبات می‌شود و همچنین هیچ اثری از پیک‌های اکسیدهای آهن و منیزیوم باقی نمانده است. شکل ۱- د مربوط به مخلوط MgO/Al_2O_3 خارج شده از دستگاه آسیاب گلوله‌ای را نشان می‌دهد که پیک‌های استاندارد Al_2O_3 (JCPDS: 00-013-0373; 2θ=18.5, 31.0, 37.3, 42.6, 46.3, 67.0°) و MgO را می‌توان به‌وضوح در آن تشخیص داد. همچنین پیک‌های کوچکی از اسپینل $MgAl_2O_4$ با الگوی استاندارد مربوط به (JCPDS 00-021-1152; 2θ=19.0, 31.3, 36.8, 44.8, 55.7, 59.4, 65.2, 77.3°) نیز در این نمونه مشاهده می شود. در شکل ۱- ج الگوی مربوط به MgO/Al_2O_3 آسیاب شده و سپس کلسینه شده می‌باشد. با توجه به پیک‌های XRD مربوط به این نمونه و الگوهای استاندارد $MgAl_2O_4$ می‌توان گفت که دمای ۹۰۰ °C توانسته است انرژی لازم جهت تغییر ساختار Al_2O_3 و MgO را فراهم کند و ساختار اسپینل $MgAl_2O_4$ را با موفقیت تشکیل دهد. در جدول ۱ اندازه بلورهای $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$، محاسبه شده با استفاده از رابطه شرر، آورده شده‌است که به‌ترتیب برابر ۲۰/۱ و ۱۱۱/۲ nm هستند.

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۹۹-۸۸

جدول ۱ مشخصات ساختاری نانوکاتالیست‌های $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ سنتزی به‌روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا

قدرت اسیدی (µmol PY/g)	اندازه بلورها (nm)	متوسط قطر حفرات (nm)	حجم حفرات (cm³/g)	سطح ویژه (m²/g)	نانوکاتالیست
۳۱	۱۱۱/۲*	۱۹/۶	۰/۰۰۶	۲/۱	$MgFe_2O_4$
۵	۲۰/۱**	۲۱/۵	۰/۰۹۴	۱۶	$MgAl_2O_4$

* اندازه کریستال با استفاده از رابطه شرر در $2\theta = 35.6^\circ$ تخمین زده شد.
** اندازه کریستال با استفاده از رابطه شرر در $2\theta = 36.8^\circ$ تخمین زده شد.

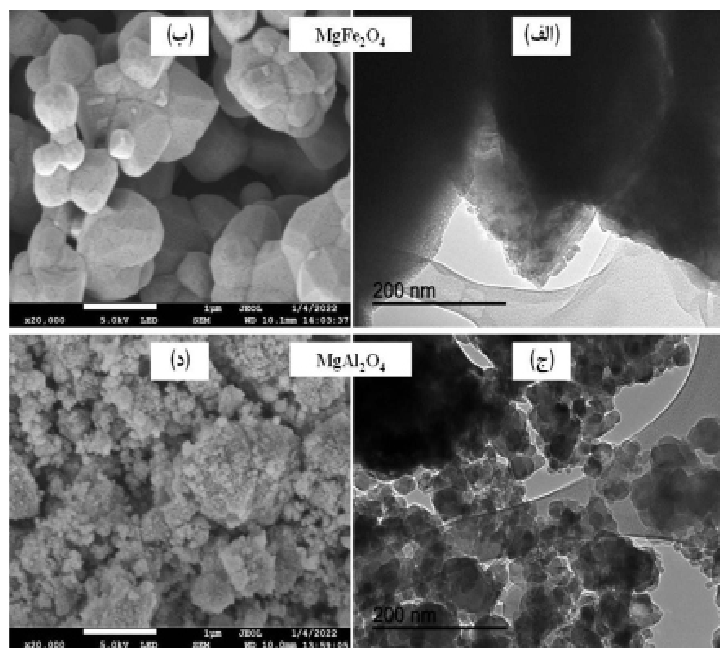
این مقادیر نشان می‌دهند که بلورهای اسپینل Mg-Fe بسیار بزرگتر از بلورهای اسپینل Mg-Al هستند و در نتیجه احتمالاً اندازه سطح ویژه اسپینل آهن کمتر از اسپینل آلومینیوم می‌باشد.

آنالیز TEM و FESEM

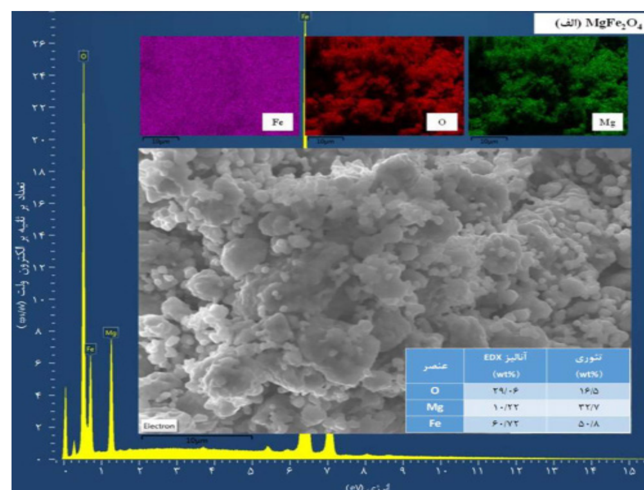
آنالیز TEM دو نمونه $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ در شکل ۲ نشان داده شده‌است. با بررسی شکل ۲- الف که مربوط به آنالیز TEM اسپینل آهن می‌باشد مشخص می شود که این کاتالیست به صورت کاملا همگن و یکنواخت سنتز شده‌است. ساختار بلوری این اسپینل در شکل مشخص است و می‌توان اندازه درشت بلورهای آن را تشخیص داد. همچنین با بررسی شکل ۲- ج که مربوط به TEM اسپینل $MgAl_2O_4$ می‌باشد مشخص می‌شود که ذرات این اسپینل در اندازه های کوچک‌تری نسبت اسپینل مغناطیسی $MgFe_2O_4$ تشکیل شده‌اند. به نظر میرسد ذرات اسپینل Mg-Al در اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ nm تشکیل شده‌اند، درحالی‌که این مقادیر برای اسپینل Mg-Fe بزرگتر از ۱۰۰ nm می‌باشد. در شکل ۲- ب و شکل ۲- د آنالیز FESEM مربوط به اسپینل‌های $MgFe_2O_4$ و $MgAl_2O_4$ قابل مشاهده است. نتایج حاصل از این آنالیز نیز مانند آنالیز TEM، بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات اسپینل مغناطیسی را اثبات می‌کند و همچنین با توجه به این آنالیز، تشکیل بلورهای نمونه‌های سنتز شده به‌راحتی قابل تشخیص است. این آنالیزها به‌وضوح نشان می‌دهند که اسپینل‌های سنتز شده بدون حفره هستند و برروی سطح آنها هیچ حفره‌ای مشاهده نمی شود. به نظر می‌رسد به‌علت کوچکتر بودن اندازه ذرات اسپینل $MgAl_2O_4$، سطح ویژه این نمونه از نمونه سنتز شده دیگر بیشتر باشد. قابل توجه است که نتایج حاصل از آنالیزهای TEM و FESEM کاملاً مطابق با نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD می‌باشد.

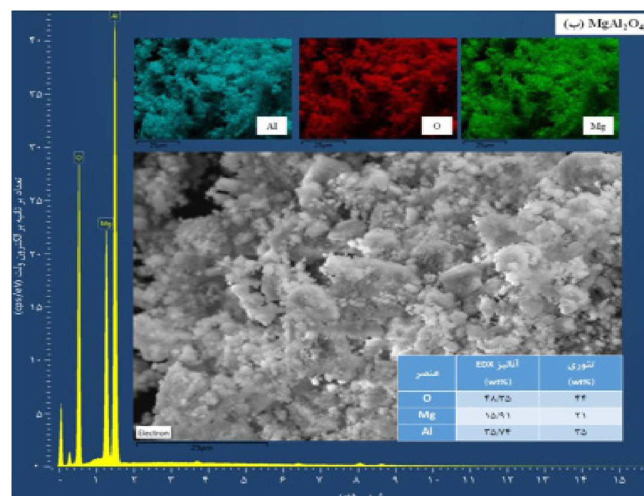
آنالیز EDX-Dot Mapping

توزیع مناسب سطحی عناصر می تواند تاثیر زیادی بر عملکرد کاتالیست‌ها داشته باشد [۴۰]. برای بررسی این مشخصه نانوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیز EDX-Dot mapping استفاده شد [۴۱]. نتایج به‌دست آمده از این آنالیز در شکل ۳ آورده شده‌است. با دقت در شکل ۳- الف که مربوط به اسپینل Mg-Fe می‌باشد، توزیع کاملاً یکنواخت و همگن عناصر Mg، Fe و O قابل تشخیص است و همچنین درصد وزنی این عناصر نیز در شکل نشان داده شده‌است. اگر چه به‌علت موضعی بودن این آنالیز، این درصدها از دقت مناسبی برخوردار نیستند ولی برای بررسی اولیه کاتالیست می‌توان از آنها استفاده نمود. تصاویر آنالیز EDX-Dot mapping اسپینل Mg-Al نیز در شکل ۳- ب نشان داده شده‌است. همان‌طور که مشخص است عناصر تشکیل‌دهنده کاتالیست هم (Mg، Al و O) دارای پراکندگی مناسب و یکنواختی هستند. درصدهای وزنی عناصر تشکیل‌دهنده این آنالیز هم تا حدودی نزدیک به مقادیر تئوری می‌باشند. علت پراکندگی مناسب و همگن بودن کاتالیست می‌تواند به اثر آسیاب گلوله‌ای با سرعت بالا ارتباط داده شود.



شکل ۲ آنالیز TEM (الف، ج) و FESEM (ب، د) نانوکاتالیست‌های $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ سنتزی به‌روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا





شکل ۳ آنالیز EDX نانوکاتالیست‌های $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ سنتزی به‌روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا

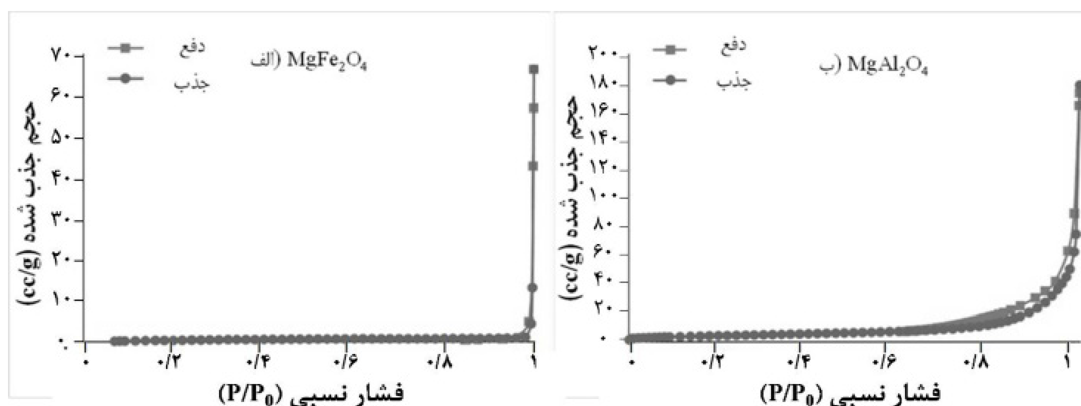
استـفاده از آسـیاب گلولـه‌ای باعـث مخلـوط شـدن بسیار مناسـب اکسـیدهای MgO و Fe_2O_3 در نمونـه اول و همچنیـن اکسـیدهای MgO و Al_2O_3 در نمونـه دوم شـده اسـت [۴۲].

آنالیز BET-BJH

یکـی دیگـر از مشـخصات بسـیار مهـم کاتالیسـت ها، انـدازه سـطح ویـژه و قطـر حفـرات کاتالیسـت می‌باشـد. بـه ایـن منظـور از نمونه‌هـای سـنتز شـده آنالیـز -BET BJH گرفتـه شـده کـه نتایـج حاصـل از آن در جـدول ۱ آورده شده‌اسـت. همچنیـن ایزوتـرم جـذب و دفـع ایـن نمونه‌هـا نیـز در شـکل ۴ نشـان داده شده‌اسـت. بـا توجـه بـه جـدول ۱، انـدازه سـطح ویـژه نمونه‌هـای $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ به‌ترتیـب برابـر ۱۶ و ۲ m^2/g به‌دسـت آمـده اسـت. علـت کوچـک بـودن انـدازه سـطح ویـژه اسـپینل Mg-Fe می‌توانـد بـه انـدازه بـزرگ ذرات و همچنیـن انـدازه بـزرگ بلورهـای آن ربـط داده شـود. بـا بررسـی ایزوتـرم جـذب و دفـع نمونه‌هـای سـنتز شـده شـکل ۴ مشـخص می‌شـود کـه هـر دو نمونـه در نـوع ۳ (Type III) طبقه‌بنـدی می‌شـوند و ایـن اثبـات می‌کنـد کـه نمونه‌هـای سـنتز شـده غیرمتخلخـل هسـتند. حلقـه جـذب و دفـع نمونـه $MgFe_2O_4$ مشـخص می‌کنـد کـه ایـن کاتالیسـت دارای حفـره نمی‌باشـد و فقـط دارای سـطح خارجـی اسـت و همچنیـن از شـکل ۴- ب می‌تـوان فهمیـد کـه نمونـه $MgAl_2O_4$ دارای سـطح بیـن ذرات می‌باشـد. به‌عبارتـی حلقـه هـر دو نمونـه سـنتز شـده سـاختار بشـقابی را نشـان مـی دهـد. همچنیـن بـا توجـه بـه جـدول ۱ متوسـط قطـر حفـرات بـرای $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ به‌ترتیـب برابـر ۲۱/۴ و ۱۹/۷ nm به‌دسـت آمـد، می‌تـوان گفـت کـه هـر دو نمونـه از دسـته مـواد غیرمتخلخـل هسـتند. بـا توجـه بـه مـوارد گفتـه شـده می‌تـوان علـت بسـیار کـم بـودن حجـم حفـرات نمونه‌هـا را بـه متخلخـل نبـودن آنهـا نسـبت داد. نتایـج به‌دسـت آمـده از آنالیـز BET-BJH تاییـدی بـر نتایج سـایر آنالیزهـا ماننـد XRD و FESEM می‌باشـد.

قدرت اسیدی

بـرای بررسـی قـدرت اسـیدی نمونه‌هـای سـنتز شـده از روش جـذب پیریدیـن[1] و ۶،۲-دی متیـل پیریدیـن[2] در دمـای $200\ ^{\circ}C$ اسـتفاده شـد[3] [۴۳ و ۴۴]. در ایـن روش مقدار پیریدیـن جـذب شـده را بـه کل سـایت‌های اسـیدی نسـبت می‌دهـد و مقـدار ۶،۲-دی متیـل پیریدیـن جـذب شـده را نیـز به‌علـت وجـود سـایت‌های اسـیدی برونشـتد می‌داننـد و بـا تفاضـل ایـن دو از یکدیگـر مقـدار سـایت‌های اسـید لوئیـس محاسـبه می‌شـود [۴۵]. نتایـج به‌دسـت آمـده از ایـن آنالیـز در جـدول ۱ نشـان داده شده‌اسـت. نتایـج به‌دسـت آمـده از ایـن آنالیـز در جـدول ۱ نشـان داده شده‌اسـت.



شـکل ۴ آنالیـز جـذب و دفـع هم‌دمـای نیتـروژن نانوکاتالیسـت‌های $MgAl_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ سـنتزی بـه‌روش آسـیاب گلولـه‌ای سـرعت بـالا

1. Pyridine (PY)
2. 2,6-Dimethylpyridine (DMPY)
3. Pulse Chromatographic Titration Methodology

بـا توجـه بـه ایـن جـدول مشـخص می‌شـود مراکـز سـایت‌های اسـیدی برونشـتد بـرای دو نمونـه نزدیـک بـه یکدیگـر هسـتد ولـی بـا ایـن وجـود مقـدار مراکـز سـایت‌های اسـیدی لوئیـس بـرای اسـپینل $Mg\text{-}Fe_2O_4$ بسـیار بیشـتر از اسـپینل $MgAl_2O_4$ می‌باشـد (به‌ترتیـب بـرای هـر دو نمونـه برابـر ۳۱ و µmol ۵ PY/g). علـت بیشـتر بـودن ایـن سـایت‌های اسـیدی می‌توانـد به‌خاطـر وجـود آهـن در سـاختار اسـپینل Mg-Fe باشـد. بیشـتر بـودن مراکـز سـایت‌های اسـید لوئیـس و برونشـتد می‌توانـد تأثیـر زیـادی بـر خـواص کاتالیسـتی داشـته باشـد، به‌عنـوان مثـال واکنـش آلکیلاسـیون تولوئـن بـا بنزیـل کلرایـد توسـط سـایت‌های اسـید لوئیـس انجـام می‌شـود [۴۳]. بـا بررسـی عملکـرد نانوکاتالیسـت‌های سـنتز شـده در واکنـش آلکیلاسـیون تولوئـن می‌تـوان اثـر مقـدار سـایت‌های اسـیدی لوئیـس را بهتـر متوجـه شـد.

آنالیز قابلیت مغناطیسی

بـرای بررسـی مشـخصات مغناطیسـی نمونه‌هـای سـنتز شـده قابلیـت مغناطیسـی آنهـا مـورد بررسـی قـرار گرفـت. همان‌طورکـه انتظـار میرفـت نمونـه اسـپینل $MgAl_2O_4$ به‌علـت نداشـتن فلـزات دارای قابلیـت مغناطیسـی هیـچ حساسـیتی نشـان نـداد. امـا اسـپینل $MgFe_2O_4$ حساسـیت مغناطیسـی بسـیار بالایـی (۳۹۷×10^{-6} m^3/kg) از خـود نشـان داد. ایـن حساسـیت مغناطیسـی می‌توانـد مزیـت بسـیار خوبـی بـرای کاربردهـای کاتالیسـتی باشـد. بـا توجـه بـه ایـن حساسـیت مغناطیسـی، اسـپینل $MgFe_2O_4$ می‌توانـد به‌راحتـی از مخلـوط واکنـش جـدا شـود و در نتیجـه ایـن قابلیـت تاثیـر زیـادی در اقتصـادی شـدن اسـتفاده شـدن از ایـن نمونـه به‌عنـوان کاتالیسـت دارد.

بررسـی کارایـی کاتالیسـت‌ها در واکنـش آلکیلاسـیون تولوئـن

مشـخصات نمونه‌هـای سـنتز شـده توسـط روش مکانیکی-شـیمیایی توسـط آنالیزهـای مختلـف بررسـی شـد. امـا یکـی از مهم‌تریـن مـوارد ارزیابـی کاتالیسـت‌ها عملکـرد آنهـا در یـک واکنـش مشـخص می‌باشـد. بـه همیـن دلیـل اسـپینل‌های سـنتز شـده در واکنـش آلکیلاسـیون تولوئـن بـا بنزیـل کلرایـد مـورد اسـتفاده قـرار گرفتنـد. بـا توجـه بـه نتایـج به‌دسـت آمـده از کارهـای مشـابه انجـام شـده [۴۵]، واکنـش آلکیلاسـیون بـا کمـک امـواج مایکروویـو صـورت گرفـت تـا بتـوان مقایسـه مناسـبی بیـن کار حاضـر و سـایر مقـالات انجـام داد. نتایـج حاصـل از عملکـرد کاتالیسـت‌ها نشـان داد کـه اسـپینل $MgAl_2O_4$ بـا وجـود داشـتن مشـخصات مناسـب بـرای ایـن واکنـش هیـچ فعالیتـی نـدارد به‌طوری‌کـه در زمـان ۳ min و تـوان W ۳۰۰ مایکروویـو هیـچ مقـدار تبدیلـی مشـاهده نشـد. ولـی بـر خـلاف اسـپینل Mg-Al، نمونـه $MgFe_2O_4$ عملکـرد بسـیار مناسـبی را بـرای ایـن واکنـش نشـان داد کـه نتایـج آن در جـدول ۲ نشـان داده شده‌اسـت. همان‌طـور کـه در شـکل مشـاهده می‌شـود در شـرایط واکنشـی مشـابه مقـدار تبدیـل برابـر ٪۱۰۰ به‌دسـت آمـد. علاوه‌بـر آن نتایـج خارق‌العـاده قابلیـت اسـتفاده مجـدد ایـن کاتالیسـت هـم در جـدول ۲ آورده شده‌اسـت.

جدول ۲ عملکرد نانوکاتالیست $MgFe_2O_4$ سنتزی به‌روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا در واکنش آلکیلاسیون تولوئن

	تعداد دفعات استفاده از کاتالیست			
	اول	دوم	سوم	چهارم
تبدیل (٪)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
انتخاب پذیری بنزیل تولوئن- ارتو (٪)	۴۲/۷	۴۴/۰۶	۴۴/۰۲	۴۱/۹۶
انتخاب پذیری بنزیل تولوئن - متا (٪)	۸/۵۴	۸/۴۲	۸/۵۶	۸/۲۷
انتخاب پذیری بنزیل تولوئن - پارا (٪)	۴۸/۷۶	۴۷/۵۲	۴۷/۴۳	۴۹/۷۷

قابل توجه است که پس از انجام واکنش، کاتالیست مغناطیسی $MgFe_2O_4$ به راحتی توسط یک مگنت از مخلوط واکنش جدا شد و پس از خشک شدن در آون ۱۱۰ °C مجددا مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به اینکه مقدار کاتالیست بازیابی شده در مرحله کمتر از مقدار اولیه بود، برای واکنش بعدی سایر مواد واکنش‌دهنده هم به همان نسبت کاهش داده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از چهار بار استفاده متوالی درصد تبدیل واکنش همچنان برابر صد باقی مانده است. انتخاب‌پذیری واکنش (انتخاب‌پذیری هر ایزومر از تقسیم مقدار تولید شده از آن ایزومر بر کل مقدار ایزومرهای تولید شده به‌دست می‌آید) هم که در جدول نشان داده شده‌است مقادیر مناسبی را برای تولید پارا بنزیل تولوئن نشان می‌دهد (حدود ۵۰٪). با توجه هم‌زمان به مقادیر اندازه سطح ویژه و حجم حفرات و مقدار سایت‌های اسید لوئیس نمونه‌های سنتز شده مشخص می‌شود که مقدار مراکز سایت‌های اسید لوئیس تاثیر بسیار زیادی بر واکنش آلکیلاسیون تولوئن دارد، به طوری که حتی با داشتن اندازه سطح ویژه کمتر ولی داشتن مراکز اسید لوئیس مناسب، کاتالیست $MgFe_2O_4$ عملکرد بسیار عالی در این واکنش نشان داد که البته این نتایج مطابقت خوبی با نتایج سایر مقالات دارد [۴۶]. همچنین در مورد قابلیت استفاده مجدد بسیار عالی اسپینل مغناطیسی $MgFe_2O_4$ می‌توان گفت که به‌علت متخلخل نبودن و نداشتن سطح داخلی برای این کاتالیست، تمام مراکز سایت‌های لوئیس برروی سطح خارجی کاتالیست قرار گرفته‌اند و در نتیجه حفره و سایت اسیدی داخلی در کاتالیست وجود ندارد که با بسته شدن مسیر دسترسی به آنها، توسط محصولات و مواد اولیه، قابلیت استفاده مجدد کاتالیست کاهش یابد. مقایسه کاتالیست Mg-Fe_2O_4 با نانوکاتالیست‌های مشابه نشان می‌دهد که این کاتالیست مشخصات بسیار بهتری برای واکنش آلکیلاسیون دارد. به‌عنوان مثال Antoni و همکاران با استفاده از دو کاتالیست Fe/Al-MCM و Fe/Al-SBA در شرایط واکنشی مشابه با کار حاضر به‌ترتیب به در صدهای تبدیل ۸۱ و ۹۹٪ رسیدند [۴۵]. اگرچه برای کاتالیست Fe/Al-SBA درصد تبدیل مشابه به اسپینل $MgFe_2O_4$ می‌باشد ولی قابل توجه است که این اسپینل به‌علت داشتن قدرت مغناطیسی زیاد مزیت جداسازی راحت‌تر را دارد. با توجه به موارد ذکر شده می‌توان گفت که اسپینل $MgFe_2O_4$ از قابلیت کاتالیستی خوبی برای واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید برخوردار است.

نتیجه‌گیری

اسپینل‌های $MgFe_2O_4$ و $MgAl_2O_4$ به‌روش سریع، آسان و اقتصادی آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا سنتز شدند. استفاده از آسیاب گلوله‌ای با سرعت بالا باعث بسیار کم شدن زمان استفاده از آسیاب و در نتیجه کم شدن زمان مورد نیاز برای آماده سازی نمونه‌ها گردید. نتایج حاصل از آنالیزهای مختلف نشان داد که اسپینل $MgFe_2O_4$ نسبت به $MgAl_2O_4$ دارای بلورها و همچنین اندازه ذرات بسیار بزرگ‌تری می‌باشد. همچنین نمونه‌ها با ساختاری غیرمتخلخل ایجاد شده‌اند. این بزرگ بودن اندازه ذرات و بلورها و همچنین غیرمتخلخل بودن آنها باعث شده‌است که هر دو اسپینل سنتز شده، و به‌ویژه نمونه $MgFe_2O_4$، دارای اندازه سطح ویژه کمی باشند. با استفاده این دو نمونه به‌عنوان کاتالیست در واکنش آلکیلاسیون مشخص شد که نمونه $MgAl_2O_4$ قابلیت کاتالیستی برای انجام این واکنش ندارد و برخلاف این نمونه، اسپینل $MgFe_2O_4$ کاتالیست بسیار مناسبی جهت انجام واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید می‌باشد. درصد تبدیل واکنش با این کاتالیست ۱۰۰٪ بود که بعد از سه بار استفاده مجدد هیچ تغییری در درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری مشاهده نشد. این نتایج به‌خاطر وجود مراکز سایت‌های اسید لوئیس زیاد در این کاتالیست می‌باشد.

با توجه به مطالب گفته شده و همچنین داشتن حساسیت مغناطیسی مناسب اسپینل $MgFe_2O_4$ جهت جداسازی راحت از مخلوط واکنش، می‌توان امید داشت که این نمونه می‌تواند قابلیت بسیار بالایی از نظر اقتصادی جهت استفاده به‌عنوان کاتالیست داشته باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های "دانشگاه صنعتی اسفراین" تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1]. Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W. (1999). Structure of spinel, Journal of the American Ceramic Society, 82(12), 3279-3292, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
[2]. Sharma, P., Das, C., Indris, S., Bergfeldt, T., Mereacre, L., Knapp, M., & Darma, M. S. D. (2020). Synthesis and characterization of a multication doped Mn spinel, LiNi0. 3Cu0. 1Fe0. 2Mn1. 4O4, as 5 V positive electrode material, ACS omega, 5(36), 22861-22873. doi: 10.1021/acsomega.0c02174.
[3]. Rashdan, S. A., & Hazeem, L. J. (2020). Synthesis of spinel ferrites nanoparticles and investigating their effect on the growth of microalgae Picochlorum sp. Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 27(1), 134-141. doi: 10.1080/25765299.2020.1733174.
[4]. Rahmani B, Haghighi M. (2018). Thermochemical synthesis of Mg-Al ceramic spinel as support for MgO/ $MgAl_2O_4$ nanocatalyst toward conversion of vegetable oil to green fuel, Journal of Petroleum Research, 28(97-5), 59-75. doi: 10.22078/pr.2018.2905.2355.
[5]. Kushwaha, A. K., Uğur, Ş., Akbudak, S., & Uğur, G. Ö. K. A. Y. (2017). Investigation of structural, elastic, electronic, optical and vibrational properties of silver chromate spinels: Normal ($CrAg_2O_4$) and inverse (Ag_2CrO_4). Journal of Alloys and Compounds, 704, 101-108, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.055.
[6]. Rahmanivahid, B., Pinilla-de Dios, M., Haghighi, M., & Luque, R. (2019). Mechanochemical synthesis of $CuO/MgAl_2O_4$ and $MgFe_2O_4$ spinels for vanillin production from isoeugenol and vanillyl alcohol, Molecules, 24(14), 2597, doi.org/10.3390/molecules24142597.
[7]. Amani, T., Haghighi, M., & Rahmanivahid, B. (2019). Microwave-assisted combustion design of magnetic Mg–Fe spinel for MgO-based nanocatalyst used in biodiesel production: Influence of heating-approach and fuel ratio. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 80, 43-52, doi: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.029.
[8]. Hashemzehi, M., Pirouzfar, V., Nayebzadeh, H., & Su, C. H. (2022). Modelling and optimization of main independent parameters for biodiesel production over a Cu0. 4Zn0. $6Al_2O_4$ catalyst using an RSM method, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 97(1), 111-119, doi: https://doi.org/10.1002/jctb.6916.
[9]. Sarvestani, N. S., Fard, M. H. A., Tabasizadeh, M., Nayebzadeh, H., Arora, P., Verma, P., & Brown, R. J. (2022). Synthesis and evaluation of catalytic activity of $NiFe_2O_4$ nanoparticles in a diesel engine: An experimental investigation and Multi-Criteria Decision Making approach, Journal of Cleaner Production, 365, 132818, doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132818
[10]. Dehghani, F., Hashemian, S., & Shibani, A. (2017). Effect of calcination temperature for capability of MFe_2O_4 (M= Co, Ni and Zn) ferrite spinel for adsorption of bromophenol red. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 48, 36-42, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.022.
[11]. Ganesh, I. (2011). Fabrication of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel foams, Ceramics International, 37(7), 2237-2245, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.068.
[12]. Villalobos, G. R., Sanghera, J. S., & Aggarwal, I. D. (2005). Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid, Journal of the American Ceramic Society, 88(5), 1321-1322, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00209.x.
[13]. Vahid, B. R., & Haghighi, M. (2016). Urea-nitrate combustion synthesis of $MgO/MgAl_2O_4$ nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Influence of fuel ratio on catalytic properties and performance, Energy Conversion and Management, 126, 362-372, doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.050.
[14]. Alvar, E. N., Rezaei, M., Alvar, H. N., Feyzallahzadeh, H., & Yan, Z. F. (2009). Synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel by using ethylene diamine as precipitation agent. Chemical Engineering Communications, 196(11), 1417-1424, doi:10.1080/00986440902939012.
[15]. Vahid, B. R., Haghighi, M., Toghiani, J., & Alaei, S. (2018). Hybrid-coprecipitation vs. combustion synthesis of Mg-Al spinel based nanocatalyst for efficient biodiesel production, Energy Conversion and Management, 160, 220-229, doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.030.

[16]. Hashemzehi, M., Saghatoleslami, N., & Nayebzadeh, H. (2016). A study on the structure and catalytic performance of ZnxCu1− xAl_2O_4 catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction. Comptes Rendus Chimie, 19(8), 955-962, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.006.
[17]. Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., & Enev, V. (2015). Magnetic properties of Co1− xZnxFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol–gel autocombustion method and its ball milling. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 378, 190-199, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027.
[18]. Latifi, S. M., Azghandi, J. B., Salehirad, A., & Parvini, M. (2017). A comparative study on H_2S removal using Mg–Al spinel ($MgAl_2O_4$) and MgO/Al_2O_3 nanocomposites, Chinese Journal of Chemical Engineering, 25(9), 1329-1334, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.002.
[19]. Zu, Y., Zhao, Y., Xu, K., Tong, Y., & Zhao, F. (2016). Preparation and comparison of catalytic performance for nano MgFe2O4, GO-loaded $MgFe_2O_4$ and GO-coated $MgFe_2O_4$ nanocomposites, Ceramics International, 42(16), 18844-18850, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.030.
[20]. Shetty, K., Lokesh, S. V., Rangappa, D., Nagaswarupa, H. P., Nagabhushana, H., Anantharaju, K. S., & Sharma, S. C. (2017). Designing $MgFe_2O_4$ decorated on green mediated reduced graphene oxide sheets showing photocatalytic performance and luminescence property, Physica B: Condensed Matter, 507, 67-75, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.11.021.
[21]. Yousefi S, Haghighi M, Rahmani Vahid B. (2018). Facile and efficient microwave combustion fabrication of Mg-spinel as support for MgO nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Fuel type approach. Chemical Engineering Research and Design, 138, 506-518. doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.013.
[22]. Yousefi, S., Haghighi, M., & Vahid, B. R. (2018). Facile and efficient microwave combustion fabrication of Mg-spinel as support for MgO nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Fuel type approach. Chemical Engineering Research and Design, 138, 506-518, doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.013.
[23]. Meshkani, F., Golesorkh, S. F., Rezaei, M., & Andache, M. (2017). Nickel catalyst supported on mesoporous $MgAl_2O_4$ nanopowders synthesized via a homogenous precipitation method for dry reforming reaction. Research on Chemical Intermediates, 43, 545-559, doi: 10.1007/s11164-016-2639-z.
[24]. Mosayebi Z, Rezaei M, Hadian N, Kordshuli FZ, Meshkani F. (2012). Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate with high surface area by surfactant assisted precipitation method: Effect of preparation conditions. Materials Research Bulletin, 47(9), 2154-2160. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.010.
[25]. Mosayebi, Z., Rezaei, M., Hadian, N., Kordshuli, F. Z., & Meshkani, F. (2012). Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate with high surface area by surfactant assisted precipitation method: Effect of preparation conditions, Materials Research Bulletin, 47(9), 2154-2160, doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.010.
[26]. A.; KRHG, R.; MM, C.; FD, E. CD. (2000). Microwave synthesis of alumina powders. American Ceramic Society bulletin 79, 63-67.
[27]. de Moraes, G. G., & Novaes de Oliveira, A. P. (2015). Synthesis of the $MgAl_2O_4$ spinel obtained via combustion reaction using glycerine from the biodiesel as a fuel for producing cellular ceramics, In Materials Science Forum, 820, 96-101, Trans Tech Publications Ltd, doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.96.
[۲۸]. دلیر خیرالهی‌نژاد، پ.، حقیقی، م.، جدیری، ن. و رحمانی، ف. (۲۰۱۷). سنتز مقایسه‌ای نانوکاتالیست Ni/Z25M75 به‌روش تلقیح و سل-ژل جهت استفاده در تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن و اکسیژن. پژوهش نفت، ۲۷(۱-۹۶)، ۹۲-۱۰۵، doi: ۱۰.۲۲۰۷۸/pr.۲۰۱۷.۱۷۹۲.۱۸۷۳.
[29]. Sharifi, M., Haghighi, M., Rahemi, N. & Rahmani, F. (2017). A comparative synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al_2O_3 nanocatalyst via sequential impregnation and sol-gel methods used for dry reforming of methane, Journal of Petroleum Research, 27(96-2), 146-159, doi: 10.22078/pr.2017.752.
[30]. Jiten, C., Rawat, M., Bhattacharya, A., Singh, K. C. (2017). (Na0.5K0.5)NbO3 nanocrystalline powders produced by high energy ball milling and corresponding ceramics, Materials Research Bulletin, 90, 162-169. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.031.
[31]. Yang, M., Guo, Z., Xiong, J., Liu, F. & Qi, K. (2017). Microstructural changes of (Ti,W)C solid solution induced by ball milling, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 66, 83-87, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.03.008.
[32]. Badapanda, T., Sarangi, S., Behera, B., Parida, S., Saha, S., Sinha, T. P., Ranjan, R. & Sahoo, P. K. (2015). Optical and dielectric study of strontium modified barium zirconium titanate ceramic prepared by high energy ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 645, 586-596. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.005.
[33]. Chen C, Li G, Liu Y. (2015). Synthesis of $ZnGa_2O_4$ assisted by high-energy ball milling and its gas-sensing characteristics, Powder Technology, 281, 7-11. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.041.

[34]. Zhang, J., Zhang, J., Cai, W., Zhang, F., Yu, L., Wu, Z. & Zhang, Z. (2012). Improving electrochemical properties of spinel lithium titanate by incorporation of titanium nitride via high-energy ball-milling, Journal of Power Sources, 211, 133-139, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.088.

[35]. Gateshki, M., Petkov, V., Pradhan, S. K. & Vogt, T. (2005). Structure of nanocrystalline $MgFe_2O_4$ from X-ray diffraction, Rietveld and atomic pair distribution function analysis, Journal of Applied Crystallography, 38(5), 772-779, doi: doi:10.1107/S0021889805024477.

[36]. Ahsanzadeh-Vadeqani, M., Razavi, R. S., Barekat, M., Borhani, G. H., Mishra, A. K. (2017). Preparation of yttria nanopowders for use in transparent ceramics by dry ball-milling technique, Journal of the European Ceramic Society, 37(5), 2169-2177, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.006.

[37]. Chen, D., Zhang, Y., Chen, B., Kang, Z. (2013). Coupling effect of microwave and mechanical forces during the synthesis of ferrite nanoparticles by microwave-assisted ball milling, Industrial and Engineering Chemistry Research, 52(39), 14179-14184, doi: 10.1021/ie401890j.

[38]. Zhang, Y., Wu, Y., Qin, Q., Wang, F. & Chen, D. (2016). A study of the mechanism of microwave-assisted ball milling preparing $ZnFe_2O_4$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 409, 6-9, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.066.

[39]. Bafrooei, H. B. & Ebadzadeh , T. (2013). $MgAl_2O_4$ nanopowder synthesis by microwave assisted high energy ball-milling, Ceramics International, 39(8), 8933-8940, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.089.

[40]. Fattahi, B., Haghighi, M., Rahmanivahid, B. & Vardast, N. (2022). Green Fuel Production from Sunflower Oil Using Nanocatalysts Based on Metal Oxides (SrO, La2O3, CaO, MgO, Li_2O) Supported over Combustion-synthesized Mg-spinel, Chemical Engineering Research and Design, 183, 411-423. doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.05.026.

[41]. Sajjadi, S. M., Haghighi, M. & Rahmani, F. (2022). On the synergic effect of various anti-coke materials (Ca–K–W) and glow discharge plasma on Ni-based spinel nanocatalyst design for syngas production via hybrid CO_2/O_2 reforming of methane, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 108, 104810, doi: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104810.

[42]. Yang, L., Fan, C., Luo, L., Chen, Y., Wu, Z., Qin, Z., & Wang, J. (2021). Preparation of Pd/SiO_2 catalysts by a simple dry ball-milling method for lean methane oxidation and probe of the state of active pd species, Catalysts, 11(6), 725, doi.org/10.3390/catal11060725.

[43]. Gracia, M. J., Losada, E., Luque, R., Campelo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., & Romero, A. A. (2008). Activity of Gallium and Aluminum SBA-15 materials in the Friedel–Crafts alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol. Applied Catalysis A: General, 349(1-2), 148-155, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.023.

[44]. Campelo, J. M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J. M., Romero, A. A., Calvino, J. J., & Rodriguez-Luque, M. P. (2005). Synthesis of acidic Al-MCM-48: Influence of the Si/Al ratio, degree of the surfactant hydroxyl exchange, and post-treatment in NH4F solution. Journal of Catalysis, 230(2), 327-338, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.004.

[45]. Pineda, A., Balu, A. M., Campelo, J. M., Luque, R., Romero, A. A., & Serrano-Ruiz, J. C. (2012). High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates, Catalysis Today, 187(1), 65-69, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.028.

[46]. Shrinivas V. Ghodke UVC. (2015). Friedel-Crafts alkylation and acylation of aromatic compounds under solvent free conditions using solid acid catalysts. Int J Chem Stud, 2(5), 27-34.

تعیین خصوصیات فضای متخلخل یک سنگ کربناته با استفاده از تصاویر میکرو سی‌تی‌اسکن توسط الگوریتم شبکه عصبی پیچشی

سارا شیرافکن، محمد احمدی* و مهدی شعبانی

دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۰۸

چکیده

در این مطالعه، عملکرد شبکه عصبی پیچشی در مشخصه‌سازی فضای متخلخل سنگ مورد ارزیابی قرار گرفته است. جهت آموزش شبکه، مجموعه‌ای از تصاویر میکرو سی‌تی‌اسکن سه‌بعدی از زیر نمونه‌های یک سنگ کربناته C1 با خصوصیات فیزیکی مربوطه اعم از تخلخل، متوسط اندازه گلوگاه، متوسط اندازه منافذ، متوسط عدد پیوستگی و متوسط ضریب شکل منافذ فراهم گردیده است. تصویر به‌کاربرده شده از نمونه سنگ کربناته جهت آماده‌سازی مجموعه تصاویر ورودی، به ۹۲۶۱ تصویر به ابعاد ۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰ واکسل تقسیم شده است و سپس با بهره‌گیری از الگوریتم کره بیشینه محاطی برای هر نمونه، خصوصیات نام برده به دست آمده است. در ادامه با تقسیم‌بندی مجموعه داده به دست آمده به سه بخش آموزش، ارزیابی و آزمایش (۷۵: ۱۵: ۱۰)، شبکه طراحی‌شده از جهت تعداد لایه و نرخ یادگیری مورد مقایسه و ارزیابی قرارگرفته است. سپس بعد از آزمایش شبکه بر روی مجموعه داده‌های آزمایش، ضریب تعیین پارامترها به ترتیب ذکرشده، ۹۹٪، ۹۰/۲٪، ۹۴/۵٪، ۹۳/۶٪ و ۷۵/۳٪ و میانگین درصد خطای نسبی برای هر یک از خصوصیات کمتر از ۴٪ محاسبه شده است. ازاین‌رو باتوجه به نتایج حاصل شده می‌توان نتیجه گرفت که تطابق خوبی میان مقادیر پیش‌بینی‌شده و مقادیر واقعی خصوصیات موجود است.

کلمات کلیدی: شبکه عصبی پیچشی، تصاویر میکرو سی‌تی‌اسکن، سنگ کربناته، نرخ یادگیری، ضریب تعیین.

مقدمه

تعیین درست پارامترهای پتروفیزیکی و خصوصیات جریان در محیط متخلخل نه‌تنها در مهندسی نفت بلکه در هیدرولوژی و مهندسی محیط‌زیست، امری بسیار مهم و حیاتی است. در دو دهه اخیر با توجه به زمان‌بر بودن روش‌های آزمایشگاهی، استخراج ساختار شبکه و مدل‌سازی جریان سیال از منافذ سنگ مطرح می‌شود، در طی این مسیر تحقیقات فراوانی انجام‌شده است و بر اساس پیشرفت‌های

*مسؤول مکاتبات

آدرس الکترونیکی m.ahmady@aut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4919.3198)

اخیر، تهیه تصاویر سه‌بعدی از سنگ‌ها به صورتی که بتوان فضای متخلخل واقعی سنگ را به‌درستی استخراج و مدل‌سازی کرد، مورد توجه قرار گرفت [۱]. پرتونگاری میکرو محاسباتی[1] غیرمخرب اشعه ایکس، به‌عنوان یکی از فناوری‌های پیشرو در زمینه تصویربرداری و ایجاد یک دید درست از فرآیندهای فیزیکی و جریان سیالات در فضای متخلخل سنگ، شناخته‌شده است و با دقتی در حدود کمتر از ۱۰ nm یا ۱۰۰ nm (اندازه هر واکسل[2])، از نمونه‌های سنگی، عکس‌برداری می‌کند [۲]. در مطالعه سنگ‌های دیجیتالی، بخش‌بندی[3] تصویر گامی مهم محسوب می‌شود که می‌تواند تأثیر عمیقی بر نتایج داشته باشد. در این مرحله به نقاطی که جزء دانه محسوب می‌شوند عدد یک و نقاطی که فضای خالی محسوب می‌شوند عدد صفر نسبت داده می‌شود. در جهت محاسبه خصوصیات فضای متخلخل سنگ، الگوریتم‌های محاسباتی مشخصی پیشنهاد می‌شوند: شبیه‌سازی مستقیم (روش المان محدود، حجم محدود و روش شبکه بولتزمن[4] [۳])، در این روش، الگوریتم‌های مذکور با گسسته‌سازی فضای خالی سنگ، مستقیماً بر تصاویر اعمال می‌شوند که اغلب به حجم محاسباتی بالایی نیازمند هستند. از این رو یک روش جایگزین، الگوریتم‌های استخراج مدل شبکه سنگ، هستند که ابتدا، یک شبکه‌ای از ساختار داخلی سنگ همراه با پارامترهای وابسته از جمله اندازه منافذ وگلوگاه ها استخراج می‌شود و سپس جهت محاسبه خصوصیات جریانی، معادلات مربوطه بر شبکه به دست آمده، اعمال می‌شود. برای استخراج شبکه فضای خالی باید فضای خالی سنگ را به‌صورت شبکه‌ای از منافذ بزرگ که با فضاهای باریک‌تری به نام گلوگاه به یکدیگر متصل هستند، تبدیل کرد [۱]. در چند دهه اخیر، تلاش‌های بسیاری در راستای استخراج شبکه‌ی فضای خالی از تصاویر سه‌بعدی، انجام‌شده است. اصلی‌ترین الگوریتم‌ها شامل روش پیمایش چندجهته[5]، روش بر پایه‌ی محور میانی[6]، روش مبتنی بر نمودار ورونی[7] و روش کره بیشینه محاطی[8] هستند. روش کره بیشینه محاطی به عنوان مرسوم‌ترین روش جهت استخراج شبکه فضای متخلخل، ابتدا توسط سلین و همکاران [۴] ارائه شد. اساس این روش به این صورت است که به مرکز نقطه میانی هر واکسل مربوط به فضای خالی، بزرگ ترین کره‌ای که سطح واکسل دانه‌ای را لمس کند، رسم و سپس کره‌هایی که به طور کامل با دیگر کره‌ها همپوشانی دارند حذف می‌شوند و در این میان، بزرگ‌ترین کره‌ها نشانگر منافذ خالی[9] و کوچک‌ترین کره‌های میان منافذ، بیانگر گلوگاه‌ها هستند و سپس الخروسی و بلانت [۵] در کنار مفاهیم پیشین جهت تعیین سلسله‌مراتب بزرگترین کره محاطی علاوه بر مفاهیم ارشد (کره بزرگ) و برده (کره کوچک) از واژه جدیدی به نام خوشه استفاده نمودند تا کره‌های محاطی مجاور هم‌اندازه را در یک دسته جا دهند. این رویکرد، موجب شده است تا ابهامات ناشی از توپ‌های یکسان که بی‌اهمیت نیستند بعد از تبدیل فضای متخلخل به بزرگترین کره‌های محاطی، برطرف شود. هودانگ و بلانت [۱] در پی توسعه روش پیشین جهت تشخیص درست گلوگاه‌ها، با نسبت دادن کره‌ها به درخت‌های خانواده بر اساس رتبه و اندازه شان، روشی جدید جهت تشخیص منافذ و گلوگاه‌ها ارائه داد. نتایج حاصل از این روش با نتایج آزمایشگاهی تطابق خوبی نشان داد. اما این روش مقدار ضریب سازند[10] را کمتر از مقدار واقعی تخمین می‌زند. همچنین در این روش طول گلوگاه کمتر از مقدار واقعی و به طبع طول منافذ بیشتر از مقدار واقعی به دست می‌آید که این امر موجب ایجاد خطا در تعیین هدایت کلی جریان می‌شود.

1. Micro-Computed Tomography (micro-CT)
2. Voxel
3. Lattice Boltzmann Method
4. Multi-orientation Scanning Method
5. Medial axis Based Method
6. Voronoi Diagram Based Method
7. Maximal Ball Method
9. Pore
10. Formation Factor

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۱۱۳-۱۰۰

ربانی و همکارانش [۶] روش جدیدی جهت استخراج شبکه فضای متخلخل توسعه دادند. آن‌ها از دو ابزار رایج پردازش تصویر، تابع فاصله[1] و تقسیم‌بندی حوزه آبریز[2] استفاده نموده و مقادیری چون توزیع اندازه گلوگاه و منافذ خالی و عدد پیوستگی را محاسبه و با مقادیر به‌دست‌آمده از روش کره بیشینه محاطی دانگ و بلانت مقایسه کردند. نتایج این دو روش توافق و هماهنگی خوبی داشتند. رائینی و همکارانش [۳] در جهت کاهش عدم قطعیت پارامترهای اندازه‌گیری شده در استخراج شبکه از روش کره بیشینه محاطی، روشی با عنوان استخراج شبکه تعمیم‌یافته ابداع نمود. این روش بر مبنای تبدیل محور میانی در قالب حداکثر کره بر سطح میانی، ارائه شده است. این روش فضای خالی را به منافذ خالی جدا و هر منفذ خالی را به چندین زیر بخش تحت عنوان اتصالات نیمه گلوگاه[3] تقسیم می‌کند. هر اتصال نیمه گلوگاه با تحلیل نمودارهای محور میانی در صفحه محوری خود به گوشه‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند. پارامترهای تخمین زننده هر گوشه شامل زاویه گوشه، حجم و رسانایی است؛ که درنهایت با اعتبارسنجی این الگوریتم در نمونه‌های مختلف و با روش‌های شبیه‌سازی مستقیم، نشان دادند که این مدل خصوصیات ماکروسکوپیک سنگ را به‌خوبی حفظ می‌کند. فرزاد برزگر و همکاران [۷] نیز، در مطالعه خود با تعریف آستانه احاطه گلوگاه از ایجاد گلوگاه‌های غیر واقعی جلوگیری کردند. که در مقیاس کوچک از اهمیت به سزایی برخوردار است و با مقایسه با نتایج روش کره بیشینه محاطی اصلاح شده به نتایج خوبی دست یافتند. یکی از محدودیت‌های روش آنالیز دیجیتال سنگ، حجم محاسباتی بالا در طی فرآیند است. ازاین‌رو در جهت کاهش حجم و زمان محاسباتی، روش‌های هوش مصنوعی و یادگیری ماشین، (عمیق) برای دستیابی به نتایجی درست در مدت‌زمان کمتر به کار گرفته شده است [۸]. یادگیری ماشین یکی از رایج‌ترین روش‌ها در علم هوش مصنوعی است [۹] و در سال‌های اخیر به‌صورت چشمگیری در راستای تحلیل و حل مسائل پیچیده، پیشرفت کرده است. علی‌رغم دقت پیش‌بینی زیاد، روش‌های یادگیری ماشین، نیازمند به استخراج ویژگی از تصاویر هستند و قابلیت اعمال مستقیم بر تصاویر دیجیتالی را ندارند، ازاین‌رو زمان و حجم محاسباتی زیادی را در پی دارند. شبکه عصبی پیچشی[4]، از زیر بخش‌های یادگیری عمیق محسوب می‌شود و یک نوعی از شبکه عصبی مصنوعی است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری را در زمینه مسائل تشخیص دیداری[5] به خود جلب کرده است و قابلیت اعمال مستقیم بر تصاویر را دارد. در گذشته در زمینه محاسبه و تعیین خصوصیات و پارامترهای پتروفیزیکی از تصاویر دیجیتالی با بهره‌گیری از شبکه عصبی پیچشی، تحقیقاتی صورت گرفته است. سوداکو و همکاران [۱۰] در مطالعه خود با بهره‌گیری از نمونه‌های سه‌بعدی ماسه‌سنگ به رآ[6] کارایی چندین روش یادگیری ماشین و عمیق ازجمله شبکه عصبی پیچشی را در جهت تخمین تراوایی موردبررسی قراردادند. تراوایی نمونه‌ها از روش مدل‌سازی شبکه محاسبه شده است. نتایج مطالعه نشان داده است که روش شبکه عصبی پیچشی از میان الگوریتم‌های به‌کاربرده شده، بهترین و پربازده‌ترین روش است. از محدودیت‌های این روش این است که در این مطالعه تنها از یک نمونه ماسه‌سنگ همگون استفاده شده است. در سنگ‌های همگون، میان تراوایی نمونه‌های مختلف موردمطالعه، پراکندگی اندکی موجود است. موسی تمبلیو همکاران [۸] با استفاده از نمونه‌های سه‌بعدی سنگ کربناته، کارایی روش‌های مختلف یادگیری ماشین و عمیق را در تخمین تراوایی مورد ارزیابی قرار داده و با توجه به تعداد پایین نمونه‌های به‌کاربرده شده در

1. Distance Function
2. Watershed Segmentation
3. half-throat Connections
4. Convolutional Neural Network
5. Visual Recognition
6.

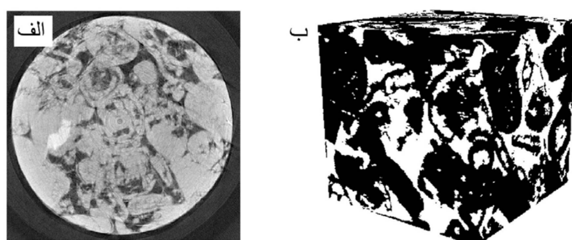
آموزش نمونه‌ها، در روش شبکه عصبی پیچشی به دقت قابل قبولی نسبت به دیگر روش‌ها نرسید. نیف القحطانی [۱۱] و همکاران با بهره‌گیری از سه نوع ماسه‌سنگ به رآ[1]، بنتهایمر[2] و گسفورد[3] و تولید تصاویر دوبعدی به ابعاد ۱۲۸^۲ (۱۲۸×۱۲۸) و محاسبه پارامترهای ساختاری شبکه چون تخلخل، سطح خاص[4] و میانگین اندازه تخلخل، کارایی شبکه عصبی دوبعدی را مورد ارزیابی قراردادند و خطای مقادیر محاسبه‌شده را کمتر از ۶٪ ارزیابی کرده‌اند. اگرچه این مطالعه بر اساس فضای متخلخل دوبعدی است که این امری ناکارآمد است زیرا فضای متخلخل به‌صورت طبیعی سه‌بعدی است و بسیار پیچیده‌تر از فضای دوبعدی است و همچنین پیوستگی و قرارگیری منافذ نسبت به هم در فضای دوبعدی و سه‌بعدی با تخلخل یکسان ممکن است با یکدیگر متفاوت باشند. همان‌طور که عنوان شده است در اکثر مقالات پیشین، بر روی ماسه‌سنگ‌های همگون، مطالعه انجام شده است. درصورتی‌که تعیین خصوصیات سنگ‌های پیچیده همانند سنگ‌های کربناته به دلیل ناهمگنی‌های موجود، بسیار چالش‌برانگیز و مهم است. ازاین‌رو در این مطالعه، از یک سنگ کربناته ناهمگن استفاده و مطالعات پیشین گسترش داده شده است. در این مطالعه از شبکه عصبی پیچشی سه‌بعدی به‌عنوان یک ابزار پیش‌بینی کننده جهت تخمین و پیش‌بینی پارامترهای مهمی چون: تخلخل، میانگین اندازه منافذ، میانگین اندازه گلوگاه، میانگین عدد پیوستگی و میانگین ضریب شکل منافذ که مقادیری مهم و اساسی در تعیین و محاسبه پارامترهای مربوط به جریان چون تراوایی، فشار مویینگی و غیره هستند، استفاده شده است. درنهایت زمان محاسباتی این مقادیر با استفاده از شبکه عصبی پیچشی با الگوریتم کره بیشینه محاطی[5] که در این مطالعه از آن بهره گرفته‌شده است مقایسه می‌شود. به طور کلی، این مطالعه از دو بخش تشکیل شده است:

۱- آماده‌سازی تصاویر جهت محاسبه و آموزش مدل و سپس پیاده‌سازی روش‌های استخراج شبکه فضای متخلخل بر هر تصویر (۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰) و محاسبه پارامترهای موردنیاز به‌عنوان خروجی مدل

۲- طراحی و ساخت مدل شبکه عصبی پیچیده جهت آموزش و آزمودن داده‌های تهیه‌شده.

مجموعه داده

در این مطالعه از یک نمونه از مغزه‌های سنگ کربناته C1 [۱] در جهت ارزیابی مدل استفاده‌شده است (شکل ۱). سنگ کربناته C1 یک سنگ وکستون/پکستون فسیل دار است. نمونه اولیه به ابعاد ۴۰۰×۴۰۰×۴۰۰ واکسل (معادل سه بعدی پیکسل)، با دقت و اندازه واکسل ۲/۸۵ µm موجود است. تخلخل و متوسط عدد پیوستگی این نمونه سنگ ۲۳٪ و ۳ است. این نمونه سنگ از پیش بخش‌بندی شده و به هر واکسل سنگ عدد صفر (فضای خالی) یا یک (دانه) اختصاص داده‌شده است.



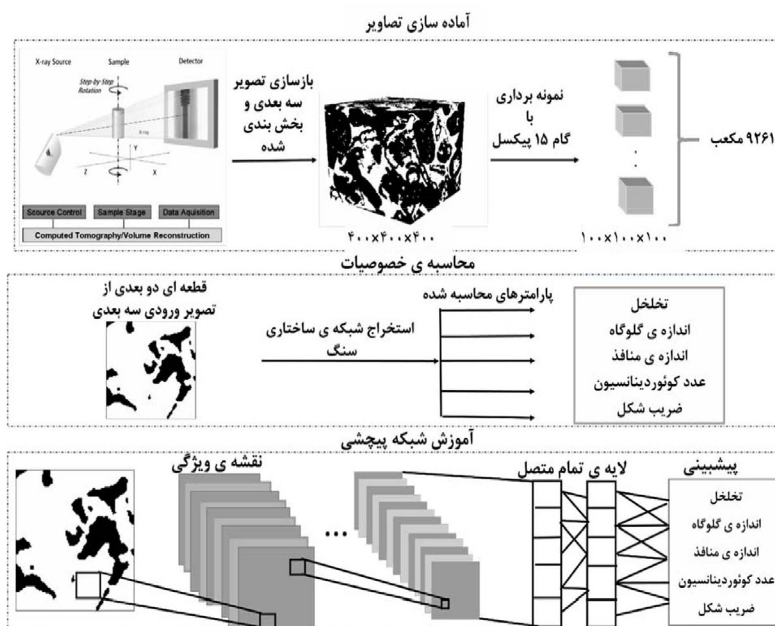
شکل ۱ الف) سنگ کربناته C1، با ابعاد ۷۵۰×۷۵۰×۴۰۰ و دقت ۲/۸۷۵ µm [۱] و (ب)تصویر سه‌بعدی سنگ کربناته C1 بخش‌بندی شده با ابعاد ۴۰۰×۴۰۰×۴۰۰ واکسل.

روش کار

در این بخش در ارتباط با نحوه آماده‌سازی تصاویر، جهت مطالعه و آموزش شبکه و نحوه محاسبه داده و خصوصیات از تصاویر توضیحاتی ارائه شده است. همچنین در رابطه با عملکرد و فرآیند اجرای شبکه عصبی پیچشی در ادامه صحبت شده است. یک گردش کار کلی از روند انجام کار در این مطالعه در شکل ۲ آورده شده است. منظور از عدد کوئوردیناسون، عدد پیوستگی است.

1. Berea
2. Bentheimer
3. Gosford
4. Specific Surface area
5. Maximall Ball

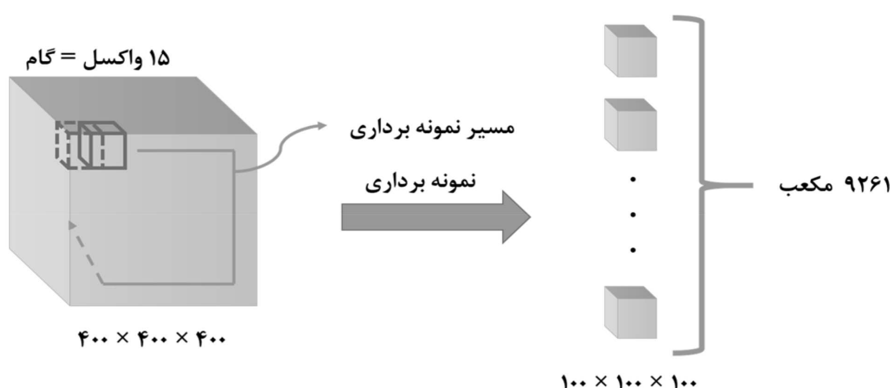
پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۱۱۳-۱۰۰



شکل ۲ گردش کار ارائه‌شده جهت تخمین خصوصیات فضای متخلخل از طریق شبکه عصبی پیچشی.

آماده‌سازی تصاویر

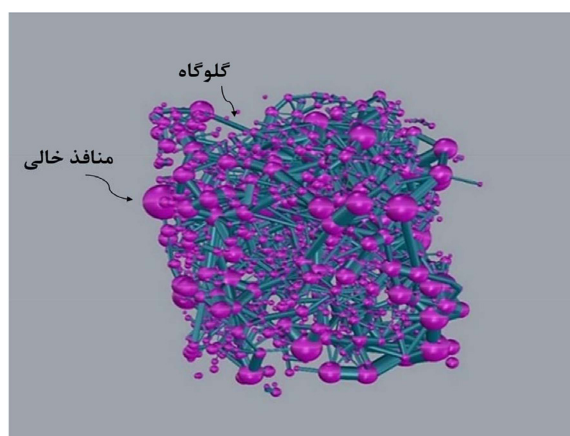
نمونه مذکور، جهت ساخت مجموعه‌ای از داده‌ها برای الگوریتم یادگیری عمیق، با بهره‌گیری از نرم‌افزار متلب و با گام ۱۵ واکسل به تصاویر و مکعب‌هایی با ابعاد ۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰ تبدیل‌شده و درنهایت به ۹۲۶۱ نمونه دست‌یافتیم (شکل ۳). برای تولید مجموعه داده مورد نیاز برای آموزش شبکه، نیاز است که این تصاویر با هم متفاوت باشند و خصوصیات به دست آمده از تصاویر با یک دیگر یکسان نباشند تا بتوان شبکه را با مجموعه‌ای از داده‌های مختلف آموزش داد. از این رو با توجه به مفهوم حجم اولیه نماینده -حداقل حجم و ابعاد مورد نیاز برای سنگ تا خصوصیات به دست آمده نماینده‌ای از خصوصیات کل سنگ باشد- اندازه و ابعاد تصاویر به دست آمده، باید از مقدار نماینده حجم ابتدایی سنگ C1 کمتر باشد. باتوجه به مطالعه پیمان مستقیمی و همکاران [۱۲] بر روی حجم اولیه نماینده سنگ C1، با احتساب ابعاد ۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰ واکسل برای این نوع سنگ، حجم به دست آمده از حجم اولیه نماینده کوچک‌تر است. از این رو میان خصوصیات به دست آمده از تصاویر، اختلاف وجود دارد. بنابراین هر یک از این نمونه‌های کوچک به‌عنوان یک نمونه سنگ مستقل، می‌توانند مورد ارزیابی و آزمایش قرار گیرند.



شکل ۳ شماتیکی از نمونه‌برداری با گام ۱۵ واکسل.

استخراج شبکه ساختاری سنگ

جهت دستیابی به پارامترهای ساختاری سنگ برای هر یک از نمونه‌ها از یک کد استخراج شبکه منافذ [۱۳] از الگوریتم کره بیشینه محاطی استفاده شده است. اساس الگوریتم استفاده‌شده بر اساس مقاله‌ی دانگ و بلانت [۱] است. در الگوریتم مورد بحث در نحوه تعیین تخلخل و پارامترهای وابسته از مفاهیم به‌کاربرده شده در مقاله رائینی (مراحل ۱ و ۲)، بهره گرفته‌شده است. توابع ضریب شکل منافذ در این کد از مقاله [۱۴] گرفته‌شده است. شکل ۴، شبکه استخراج‌شده از تصویر اولیه نمونه سنگ کربناته با استفاده از الگوریتم مذکور را نشان می‌دهد.



شکل ۴ شبکه استخراج‌شده از تصویر اولیه سنگ کربناته C1 با ابعاد ۴۰۰×۴۰۰×۴۰۰ واکسل با استفاده از الگوریتم بیشینه محاطی.

در نرم‌افزار متلب بعد از نمونه‌برداری و تبدیل تصویر اولیه به ۹۲۶۱ نمونه، بر هریک از تصاویرتبدیل شده (۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰)، الگوریتم کره بیشینه محاطی اعمال شده است. پارامترهای به‌دست‌آمده از الگوریتم شامل تخلخل، اندازه منافذ، اندازه گلوگاه، عدد پیوستگی و ضریب شکل منافذ است. الگوریتم اعمال شده بر هر تصویر، ضمن استخراج شبکه منافذ و گلوگاه‌ها، پارامترهایی از قبیل تخلخل، تعداد و اندازه منافذ و گلوگاه‌ها، تعداد گلوگاه‌های متصل به هر منفذ و ضریب شکل هر منفذ را به دست آورده. با توجه به این امر که هر تصویر از تعدادی منفذ و گلوگاه تشکیل شده است، متوسط اندازه منافذ و گلوگاه، متوسط ضریب شکل منافذ و متوسط عدد پیوستگی به عنوان خصوصیات و برچسب‌های منتسب برای هر تصویر در الگوریتم یادگیری بانظارت استفاده شده است.

هر یک از موارد به شرح زیر است:

۱- اندازه: شعاع بزرگ‌ترین کره محاطی تعریف‌شده به‌عنوان اندازه منفذ خالی و شعاع بزرگ‌ترین بیشینه کره محاطی گلوگاه در خط و زنجیره منفذ خالی-گلوگاه، به‌عنوان اندازه گلوگاه تعریف می‌شود [۱].

۲- ضریب شکل: منافذ و گلوگاه‌های واقعی ساختارهایی بی‌قاعده و پیچیده دارند. در این کد برای گلوگاه‌ها، ضریب شکل به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$G = \frac{R^2}{4A} \qquad (۱)$$

R شعاع تعیین‌شده و A سطح مقطع گلوگاه است.

ضریب شکل منافذ از طریق میانگین وزنی ضریب شکل گلوگاه‌های همسایه براساس سطح مشترک با منافذ خالی محاسبه می‌شود [۱۴].

۳- عدد پیوستگی: عدد پیوستگی Z بیانگر تعداد گلوگاه‌های مستقل مرتبط به یک منفذ خالی است. توزیع عدد پیوستگی یک نوع ارزیابی و اندازه‌گیری از ارتباط و پیوستگی شبکه است [۱].

شبکه عصبی پیچشی

شبکه عصبی پیچشی از سه لایه اصلی تشکیل می‌شود که عبارت‌اند از: لایه پیچشی[1]، لایه ادغام[2] و لایه تماماً متصل[3]. لایه‌های مختلف وظایف مختلفی را انجام می‌دهند [۱۵]. لایه پیچشی وظیفه استخراج ویژگی از تصاویر را بر عهده دارد، لایه ادغام در جهت کاهش ابعاد و ویژگی‌ها و لایه تمام متصل در انتها به‌عنوان لایه طبقه‌بندی اعمال می‌شود. در لایه پیچشی، یک سری هسته‌های تصادفی[4]، مجموعه‌ای از ویژگی‌هایی که در تصویر پنهان است را استخراج می‌کنند.

1. Convolutional Layer
2. Pooling Layer
3. Fully Connected Layer
4. Kernel

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۱۱۳-۱۰۰

از این ویژگی‌ها به‌صورت مستقیم استفاده نمی‌شود و باید از توابع فعال‌سازی و لایه‌های ادغام استفاده کرد. بعد از استخراج ویژگی، خروجی‌های به‌دست‌آمده به‌صورت مسطح شده[1] به شبکه تمام متصل، اتصال می‌یابند [۱۶]. به‌طورکلی لایه پیچشی به‌عنوان مهم‌ترین لایه، شامل مجموعه‌ای از پالایه[2] های استخراج‌کننده ویژگی با اندازه یکسان اما با وزن‌های متفاوت هستند که در حین آموزش یاد گرفته و به‌روزرسانی می‌شوند. در مفاهیم آنالیز سنگ‌های دیجیتالی و محاسبه‌ی خصوصیات پتروفیزیکی به دلیل ماهیت سنگ مخزن (فضایی سه بعدی)، نیاز است که استخراج منافذ و گلوگاه‌ها و محاسبه پارامترهای وابسته به آن در یک فضای سه‌بعدی اندازه‌گیری شود. ازاین‌رو در این مطالعه، از شبکه عصبی پیچشی سه‌بعدی استفاده شده است. نقشه‌های ویژگی شبکه عصبی پیچشی سه‌بعدی با ضرب داخلی تصاویر ورودی یا آخرین نقشه‌های ویژگی با یک مجموعه‌ای از هسته‌های تصادفی با پهنا، ارتفاع و کانال مشخص (هسته‌های سه‌بعدی) به‌صورت ساعت‌گرد، تولید می‌گردند. نقشه‌ی ویژگی F_k، به‌صورت رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$f_j^i(w.h.l)=a(b_j^i+(\sum_n \sum_{x.y.z} f_n^{i-1}(w-x.h-y.l-z)K^i(x.y.z)) \quad (۲)$$

در این رابطه f_j^i و f_n^{i-1} به ترتیب مربوط به j امین نقشه ویژگی سه‌بعدی در i امین لایه و n امین نقشه ویژگی سه‌بعدی در (i-1) امین لایه است. K^i و b_j^i نیز هرکدام به ترتیب مربوط به هسته سه‌بعدی و مقدار آستانه است. a بیانگر تابع فعال‌سازی غیرخطی به‌کاربرده شده در معادله است. در این شبکه از تابع فعال‌سازی واحد یکسو شده خطی[3] (RELU) استفاده شده است که یک تابعی غیرخطی است که با ایجاد خاصیت غیرخطی، شبکه را در حل مسائل پیچیده، توانمند می‌سازد. پس‌ازآن با عبور نقشه‌های ویژگی تولیدشده از لایه‌های ادغام، از ابعاد تصاویر کاسته، برای مثال لایه ادغام بیشینه[4] که یک نوع نمونه‌گیری پایین[5] نیز محسوب می‌شود، بزرگترین مقدار موجود در پنجره ادغام را انتخاب می‌کند. بعد از عبور تصاویر ورودی از چندین لایه پیچشی و لایه ادغام، مجموعه‌ای از نقشه‌های ویژگی سه‌بعدی ساخته می‌شود. لایه تمام متصل که مشابه با شبکه عصبی مصنوعی ساده است، بر این مجموعه از نقشه‌های ویژگی اعمال می‌شوند تا به خروجی مشخصی منجر شوند [۱۷]. در راستای جلوگیری از بیش‌ازحد مناسب بودن[6] شبکه، از لایه‌های حذف تصادفی[7] استفاده شده است. حذف تصادفی یک روش منظم‌سازی است که در حین آموزش، به‌صورت تصادفی، تعدادی از نورون‌های لایه شبکه عصبی (به عبارتی خروجی‌های لایه) نادیده گرفته می‌شوند. تابع خطا، معیاری برای سنجش مناسب بودن مدل از نظر قابلیت و توانایی در پیشگویی مقدارهای جدید است. در آموزش شبکه عصبی، باید یک تابع خطا جهت اختلاف موجود میان مقادیر پیش‌بینی خصوصیات و مقادیر واقعی تعریف شود. درواقع مدل جهت دست‌یابی به یک پیش‌بینی درست، باید به وزن‌هایی دست پیدا کند که این اختلاف را حداقل کند. تابع خطای استفاده‌شده در این مدل یکی از معروف‌ترین و معمول‌ترین توابع خطا در تحلیل رگرسیونی، میانگین مربعات خطا است. این تابع، میانگین مربعات فاصله بین مقدار پیش‌بینی و واقعی را محاسبه می‌کند. با توجه به این امر که ۵ خصوصیت فیزیکی به‌عنوان خروجی شبکه در نظر گرفته شده است، تابع خطای نهایی یک میانگین وزنی از تابع خطای هر پارامتر، با وزن یکسان است، بنابراین تمام پارامترها به میزان یکسان در همگرایی شبکه اثرگذار هستند. با احتساب مشتق تابع خطا، تابع بهینه‌ساز که در این مدل، آدام

1. Flattened
2. Filter
3. Rectified Linear Unit
4. Max Pooling
5. Down Sampling
6. Over Fitting
7. Dropout

(تخمین گشتاور تطبیقی[1]) انتخاب شده است، با اعمال روابط مربوطه، پارامترهای شبکه (وزن‌ها و سوگیری[2]ها) را به‌روزرسانی می‌کند. جزئیات ساختار و معماری شبکه عصبی پیچشی مورداستفاده در این مطالعه در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده است. از روش‌های مولد داده[3] برای ورود تصاویر به شبکه، استفاده شده است؛ و تصاویر به‌صورت دسته‌ای با اندازه[4] ۱۰ وارد حافظه کامپیوتر می‌شوند. لازم به ذکر است مقیاس ورودی و خروجی‌های مورداستفاده برای آموزش مدل عاملی بسیار مهم است، متغیرهای خروجی بدون مقیاس در مسائل رگرسیونی می‌توانند موجب ایجاد خطای زیادی شوند که درنهایت منجر به شکست فرآیند آموزش می‌شود. این مدل دارای ۵ خروجی است که هرکدام در بازه‌های متفاوت، قرار دارند و آموزش مدل با این خصوصیات ممکن است منجر به واگرایی شبکه شود. ازاین‌رو خروجی‌های مذکور استانداردسازی (نرمال استاندارد) می‌شوند. درواقع میانگین آن‌ها روی عدد صفر و واریانس روی عدد یک تنظیم می‌شود.



شکل ۵ معماری شبکه عصبی ۳ بعدی مورد مطالعه.

جدول ۱ توضیحات مربوط به معماری شبکه عصبی پیچشی.

تعداد لایه	عملیات	توضیحات	
۵ لایه	لایه پیچشی سه بعدی	اندازه هسته برای هرلایه	(۷،۷،۷)، (۵،۵،۵)، (۳،۳،۳)، (۳،۳،۳) و (۳،۳،۳)
		گام	(۲،۲،۲)
		لایه‌گذاری	ابعاد ماتریس ورودی و خروجی برابر است
		تعاد فیلترها در هرلایه	[۱۶،۳۲،۶۴،۱۲۸،۲۵۶]
		تابع فعال‌سازی	RELU
	نرمال سازی دسته‌ای	انتهای هر لایه پیچشی اعمال شده است.	
	حداکثر پولینگ سه بعدی	اندازه هسته	(۳،۳،۳)
	مسطح‌سازی	مسطح‌سازی ماتریس سه بعدی لایه آخر به ماتریس یک بعدی	
۲ لایه	لایه تمام متصل	تعداد نورون	[۵۱۲،۱۰۲۴]
	تابع فعال‌سازی	RELU	
	Dropout	در انتهای هر لایه تمام متصل، ۵۰ درصد از نورون‌ها به صورت تصادفی حذف می‌شوند.	

1. Adaptive Moment Estimation (Adam)
2. Bias
3. Data Generator
4. Batch

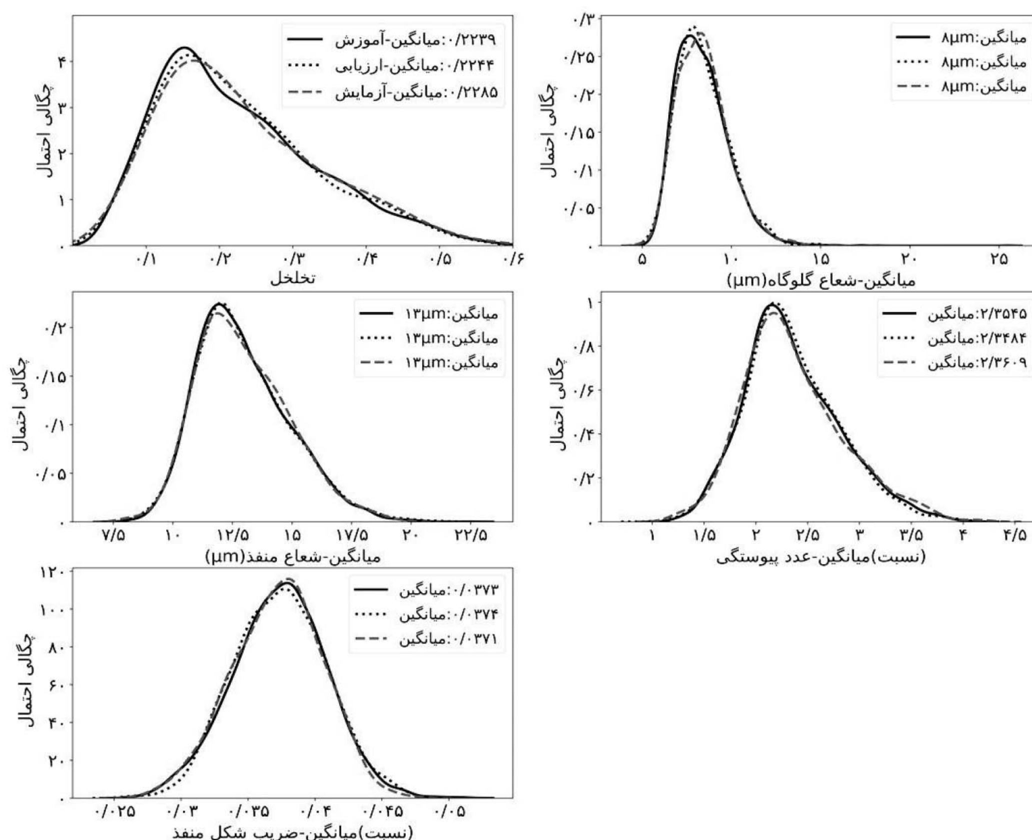
نتایج

توزیع آماری داده

یادگیری عمیق یک الگوریتمی یادگیری ماشین مبتنی برداده است. بنابراین کیفیت مدل به‌شدت به داده‌های ورودی وابسته است. داده‌های موردبررسی به سه بخش آموزش، صحت سنجی و آزمایش، تقسیم (۷۵:۱۵:۱۰) شده‌اند. جهت مقایسه توزیع داده‌ها، توزیع تابع چگالی احتمال برای هریک از مجموعه داده‌های آموزش، صحت سنجی و آزمایش همراه با میانگین هر مجموعه در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به یکسان بودن میانگین مجموعه‌ها برای هر خصوصیت و شباهت توزیع آماری، می‌توان نتیجه گرفت که توزیع هر خصوصیت در مجموعه‌های مختلف از هیچ‌گونه تعصب خاصی در انتخاب داده، پیروی نمی‌کند که این موضوع بر استحکام و کیفیت آموزش تأثیرگذار است. با تقسیم‌بندی نمونه سنگ اولیه به نمونه‌های کوچک‌تر، با توجه به کوچک بودن اندازه نمونه‌ها (۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰) و نوع تخلخل موجود در این نوع سنگ (با توجه به شکل ۱، در بخش‌هایی از سنگ، حفره‌های بزرگی موجود است)، تخلخل تعداد کمی از نمونه‌ها، عدد نسبتا بالایی در حدود ۵۰٪، به دست آمده است که این امر تنها به دلیل کوچک بودن فضای نمونه سنگ در تصویر است.

معماری شبکه عصبی پیچشی

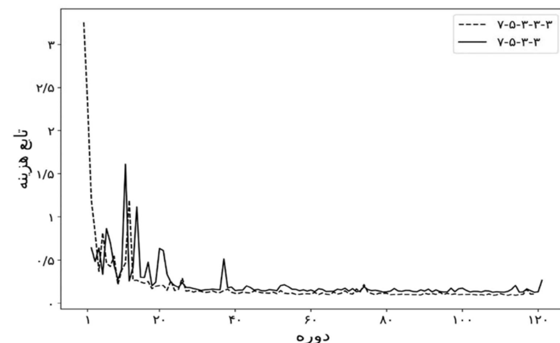
در این شبکه با توجه به ناهمگونی موجود میان یک نمونه تصویر، برخلاف مطالعات پیشین، جهت استخراج اطلاعات از واکسل‌های همسایه، از هسته‌هایی با اندازه بالا در لایه‌های اول و دوم استفاده شده است. سپس در جهت تعیین یک معماری بهینه برای شبکه عصبی پیچشی، تحلیل‌هایی در خصوص تعیین تعداد لایه و نرخ یادگیری در فرآیند بهینه‌سازی مدل، انجام شده است. جزئیات تحلیل‌های صورت گرفته در بخش‌های بعدی آورده شده است.



شکل ۶ توزیع تابع چگالی احتمال متوسط پنج خصوصیت به دست آمده از روش کره بیشینه محاطی برای مجموعه‌های آموزش، صحت سنجی و آزمایش.

تعداد لایه

تعیین تعداد مناسب لایه‌های پیچشی امری بسیار مهم است. ازاین‌رو دو نوع شبکه با ۵ و ۴ لایه مورد بررسی قرار گرفته است. در این دو بررسی با توجه به انتخاب تصادفی داده‌های آموزش، صحت سنجی و آزمایش در مدل، با احتساب دانه تصادفی[1] ثابت، مجموعه‌ای ثابت از مجموعه‌های مذکور در دو مدل انتخاب می‌گردد. همچنین با توجه به مقادیر تصادفی اولیه برای وزن‌ها با احتساب دانه‌ی تصادفی ثابت، شرایط اولیه برای دو مدل، ثابت در نظر گرفته‌شده است. نرخ یادگیری در این دو مدل ۰/۰۰۱ تنظیم شده است. نتایج آزمایش هر دو مدل بعد از ۱۲۰ دور در شکل ۷ و جدول ۲ قابل‌مشاهده است.



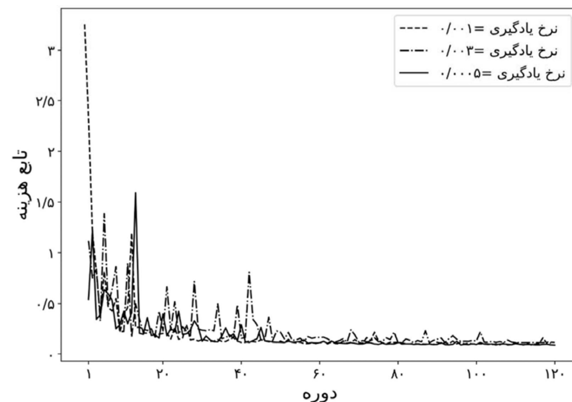
شکل ۷ نمودار تابع خطا برحسب دور با تعداد لایه‌های مختلف.

جدول ۲ تحلیل تعداد لایه

تعداد لایه	۷-۵-۳-۳	۷-۵-۳-۳-۳
تابع خطا	۰/۲۶۴۶	۰/۱۰۸

نرخ یادگیری

نرخ یادگیری عاملی بسیار تأثیرگذار در نرخ همگرایی و دقت شبکه محسوب می‌شود زیرا نرخ یادگیری زیاد، می‌تواند موجب واگرایی شبکه و دور شدن تابع هدف از مقدار بهینه خود و کم بودن نرخ یادگیری می‌تواند موجب کند شدن آموزش و طولانی شدن فرآیند یادگیری شود. ازاین‌رو با توجه به تحلیل‌های قبلی، شبکه عصبی ۵ لایه با هسته‌های ۳-۳-۳-۵-۷ و نرخ‌های یادگیری ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۵ مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفته است. نتایج ارزیابی بعد از ۱۲۰ دور در شکل ۸ و جدول ۳ نشان داده‌شده است.



شکل ۸ نمودار تابع خطا برحسب دور با نرخ‌های یادگیری مختلف

جدول ۳ تحلیل نرخ یادگیری‌های مختلف

نرخ یادگیری	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳
تابع خطا	۰/۰۸۸۲	۰/۱۰۸	۰/۱۱۵۵

بحث

برای تعیین تعداد لایه‌های شبکه عصبی پیچشی ، این دو شبکه از دوره ۸۰ به بعد تقریباً به مقدار ثابتی رسیده‌اند و همان‌طور که مشاهده می‌شود شبکه با ۵ لایه، تابع خطای (حداقل مربعات خطا) کمتری برای مجموعه داده‌های ارزیابی نسبت به ۴ لایه دارد و نوسانات رخداده در شبکه با ۴ لایه بیشتر از ۵ لایه است.

با توجه به مقادیر نشان داده‌شده در جدول ۳ و شکل ۸، شبکه به‌کاربرده شده با نرخ یادگیری ۰/۰۰۰۵عملکرد بهتری نسبت به دو نرخ یادگیری دیگر دارد. شبکه اجراشده با نرخ ۰/۰۰۳ به دلیل اعوجاجات زیاد و تابع خطای بالا در نظر گرفته نمی‌شود. شبکه‌های اجراشده با نرخ یادگیری ۰/۰۰۰۵ و ۰/۰۰۱ تقریباً عملکرد مشابهی نسبت به یکدیگر دارند و تنها درروند کاهشی و تابع خطای پایانی خود تفاوت اندکی نسبت به یکدیگر دارند و هر دو تقریباً از دور ۵۰ به بعد همگرا و ثابت شده‌اند؛ اما شبکه عصبی با نرخ ۰/۰۰۱ نوسانات بیشتری نسبت به شبکه با نرخ ۰/۰۰۰۵ دارد. ازاین‌رو شبکه

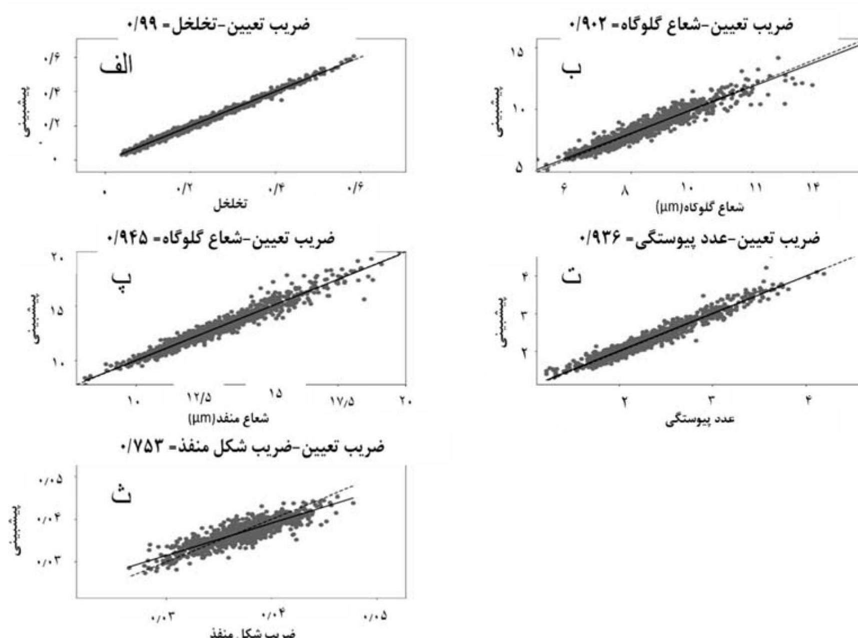
1. Random Seed

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۱۱۳-۱۰۰

عصبی پیچشی با نرخ یادگیری ۰/۰۰۰۵ جهت آزمایش‌های بعدی انتخاب شده است و درنهایت در راستای جلوگیری از بیش‌ازحد مناسب بودن[1] شبکه و کاهش وابستگی نتایج به داده‌های ورودی، شبکه نهایی با روش اعتبارسنجی متقابل[2]، ۷ بار اجرا و درنهایت از بهترین مدل جهت تخمین پارامترهای پتروفیزکی مجموعه داده‌های آزمایش، استفاده شده است.

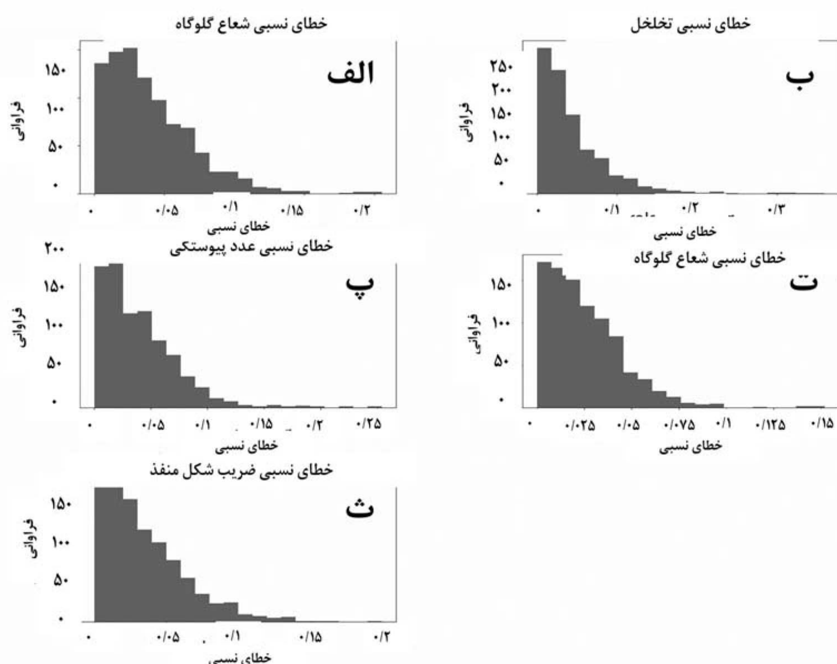
ارزیابی داده‌های آزمایش

در شکل ۹ مقادیر پیش‌بینی‌شده پارامترهای پتروفیزیکی سنگ از شبکه عصبی پیچشی برحسب مقادیر واقعی(مقادیر به دست آمده از روش کره بیشینه محاطی) مجموعه داده‌های آزمایش ترسیم‌شده است. محاسبه تخلخل اولین گام در جهت اثبات توانایی و پتانسیل شبکه عصبی پیچشی در تخمین خصوصیات پیچیده‌تر و گران‌تر از جهت محاسباتی، محسوب می‌شود. با توجه به شکل ۹ ضریب تعیین[3] محاسبه‌شده در تخمین تخلخل در شبکه موردبررسی۹۹٪ و میانگین خطای نسبی محاسبه‌شده میان مقادیر واقعی و پیش‌بینی‌شده کمتر از ۴٪ است؛ که بیانگر انطباق خوبی میان مقادیر پیش‌بینی‌شده و واقعی است. همچنین ضریب تعیین محاسبه‌شده در تخمین متوسط اندازه گلوگاه، متوسط اندازه منافذ، متوسط عدد پیوستگی و متوسط ضریب شکل منافذ به ترتیب ۹۰/۲٪، ۹۴/۵٪، ۹۳/۶٪ و ۷۵/۳٪ است؛ و میانگین خطای نسبی مقادیر مذکور ۳/۸٪، ۲/۶٪، ۳/۹٪ و ۳/۴٪ پیش‌بینی شده است. مقادیر مذکور بیانگر انطباق نسبتاً خوبی میان مقادیر پیش‌بینی‌شده و واقعی است. در میان مقادیر نشان داده‌شده، ضریب شکل منافذ نسبت به مقادیر دیگر ضریب تعیین کمتری دارد که این امر با توجه به تصویر نشان داده‌شده از نمونه سنگ اولیه می‌تواند به دلیل ناهمگونی زیاد در شکل و هندسه‌ی منافذ و وجود واگ[4] در سنگ باشد و با افزایش تعداد تصاویر آموزش، می‌توان این مقدار را افزایش داد. در شکل ۱۰، توزیع خطای نسبی خصوصیات پیش‌بینی‌شده در شبکه عصبی پیچشی نمایش داده شده است.



شکل ۹ نمودار پراکندگی مقادیر پیش‌بینی‌شده‌ی الف) تخلخل، ب) متوسط شعاع گلوگاه، پ) متوسط شعاع منافذ، ت) متوسط عدد پیوستگی و ث) متوسط ضریب شکل منافذ هر تصویر برحسب مقادیر به دست آمده از روش کره بیشینه محاطی

1. Over Fitting
2. Cross Validation
3. Coefficient of Determination (R-squared)
4. Vuge



شکل ۱۰ نمودار فراوانی خطای نسبی الف) تخلخل، ب) متوسط شعاع گلوگاه، پ) متوسط شعاع منافذ، ت) متوسط عدد پیوستگی و ث) متوسط ضریب شکل منافذ هر تصویر.

بر اساس مشاهدات صورت گرفته، تعداد زیادی از داده‌ها دارای خطای نسبی نزدیک به صفر بوده و به‌طورکلی بخش اعظمی از داده‌ها خطایی کمتر از ۱۰٪ دارند. بر اساس نتایج نشان داده‌شده، مشاهده می‌شود که بالاترین دقت ارزیابی در محاسبه تخلخل صورت گرفته است که می‌تواند به این دلیل باشد که تخلخل، پارامتری است که به‌صورت مستقیم از تصاویر قابل‌محاسبه است اما دیگر پارامترها رابطه‌ای غیرمستقیم با تصاویر دارند و از الگوریتم‌های استخراج شبکه به دست می‌آیند، از این رو شبکه خروجی ارزیابی بهتری نسبت به این پارامتر در مقابل دیگر پارامترها دارد.

تحلیل زمان محاسباتی

برای اجرای الگوریتم شبکه عصبی پیچشی در پایتون از کتابخانه‌ی کراس[1] با پشتیبانی تنسورفلو و در جهت تسریع محاسبات در اجرای شبکه از سیستم پردازنده گرافیکی[2] استفاده شده است. زمان محاسباتی موردنیاز در جهت آموزش مدل به‌صورت خطی با تعداد دورهای آموزش، افزایش می‌یابد. با در نظر گرفتن ۱۰ تصویر به‌عنوان دسته ورودی، تعداد گام‌های موردنیاز جهت ورود تصویر به شبکه ۷۰۹ عدد تعیین می‌شود و هر دور تقریباً ۹ min به طول می‌انجامد و زمان محاسباتی جهت آموزش مدل در ۱۲۰ دور حدوداً ۱۸ h خواهد بود؛ و درنهایت بعد از آموزش شبکه برای تخمین پارامترهای ذکرشده از مجموعه تصاویر آزمایش جهت محاسبه پارامترهای هر تصویر، تنها ۰/۰۱۸۹ s نیاز است درصورتی‌که در روش‌های استخراج شبکه، محاسبه خصوصیات فیزیکی مذکور ۱ min به طول می‌انجامد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از یک شبکه عصبی پیچشی سه‌بعدی جهت تخمین پارامترهای فیزیکی سنگ بهره گرفته شده است. جهت آموزش و ارزیابی مدل از مجموعه‌ای از تصاویر میکرو سی‌تی‌اسکن یک نمونه سنگ کربنات استفاده‌شده است. در ابتدا با بهره‌گیری از الگوریتم‌های استخراج شبکه، برای

1.Keras
2. Tensor Flow
3. GPU

هر تصویر، ۵ خصوصیت فیزیکی سنگ شامل تخلخل، متوسط اندازه گلوگاه، متوسط اندازه منافذ، متوسط عدد پیوستگی و متوسط ضریب شکل منافذ، محاسبه شده است. سپس شبکه عصبی پیچشی با تصاویر ورودی و خصوصیات متناظر با آن آموزش داده و با توجه به روند و مقدار تابع خطا تعداد لایه و مقدار مناسب نرخ یادگیری جهت آزمایش و ارزیابی شبکه، تعیین شد. بعد از ارزیابی و محاسبه خصوصیات مجموعه تصاویر دادههای آزمایش، ضریب تعیین و میزان خطای نسبی برای تخلخل، به ترتیب ۹۹٪ و ۴/۲٪، برای متوسط اندازه گلوگاه ۹۰/۲٪ و ۳/۸٪، برای متوسط اندازهی منافذ ۹۴/۵٪ و ۲/۶٪، متوسط عدد پیوستگی ۹۳/۶٪ و ۳/۹٪ و برای متوسط ضریب شکل منافذ ۷۵/۳٪ و ۳/۴٪ محاسبهشده است. نتایج بهدستآمده در این مطالعه نسبت به نتایج بهدستآمده در مقاله القحطانی در محاسبه خطای نسبی متوسط عدد پیوستگی، متوسط اندازه منافذ و تخلخل که به ترتیب ۲۰٪، ۷٪ و ۵٪ است، بسیار بهتر است. با توجه به نتیجه حاصلشده، مقادیر ذکرشده بیانگر پتانسیل بالای شبکه عصبی پیچشی در تخمین پارامترهای فیزیکی سنگهای دیجیتال است که میتوان با بهرهگیری بیشتر از پتانسیل شبکه عصبی پیچشی این مقادیر را کاهش داد. همانطور که مشخص است این شبکه تنها بر یک نوع سنگ، مدل شده است و طبیعتاً در تخمین پارامترهای فیزیکی نمونههای دیگر از همین نوع سنگ به نتایجی درست و منطقی در حداقل زمان، دست خواهد یافت. در مطالعات آتی میتوان از چندین نمونه سنگ مختلف اعم از کربناته و ماسهسنگ بهصورت یکجا بهعنوان ورودی شبکه استفاده نمود تا بتوان ارزیابی جامعی از خصوصیات انواع سنگها ارائه داد و همچنین میتوان، پتانسیل و کارایی شبکهی عصبی پیچشی را در بخشبندی تصاویر و تخمین پارامترهای پتروفیزیکی پیچیدهتر همچون تراوایی و ضریب سازند مورد ارزیابی قرارداد و جهت افزایش بازدهی شبکه از مدلهای پیچیدهتر شبکه عصبی پیچشی استفاده نمود.

مراجع

[1]. Dong, H. & Blunt M. J. (2009). Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images, Physical Review E, 80(3), 036307, doi.org/10.1103/PhysRevE.80.036307.

[2]. Niu, Y. (2020). Digital rock segmentation for petrophysical analysis with reduced user bias using convolutional neural networks, Water Resources Research, 56(2), e2019WR026597, doi.org/10.1029/2019WR026597.

[3]. Raeini, A. Q. (2017). Generalized network modeling: Network extraction as a coarse-scale discretization of the void space of porous media, Physical Review E, 96(1): 013312, doi.org/10.1103/PhysRevE.96.013312.

[4]. Silin, D., & Patzek, T. (2006). Pore space morphology analysis using maximal inscribed spheres, Physica A: Statistical mechanics and its applications, 371(2), 336-360, doi.org/10.1016/j.physa.2006.04.048.

[5]. Al-Kharusi, A.S. & Blunt, M.J. (2007). Network extraction from sandstone and Carbonate pore space images, Journal of Petroleum Science and Engineering, 56: 219-231, doi.org/10.1016/j.petrol.2006.09.003.

[6]. Rabbani, A., Jamshidi, S., & Salehi, S. (2014). An automated simple algorithm for realistic pore network extraction from micro-tomography images, Journal of Petroleum Science and Engineering, 123: 164-171, doi.org/10.1016/j.petrol.2014.08.020.

[7]. Barzegar, F., Masihi, M., & Tabar, M. A. (2020). A rigorous algebraic-analytical method for pore network extraction from micro-tomography images, Journal of Hydrology, 590, 125561, doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125561.

[8]. Tembely, M. & A. AlSumaiti (2019). Deep learning for a fast and accurate prediction of complex carbonate rock permeability from 3D micro-CT images, Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Society of Petroleum Engineers, doi.org/10.2118/197457-MS.

[۹] شکری، س.، صادقی م. ت. و احمدی مرودوست، م. (۱۳۹۲) ارائه روش ترکیبی پیش پردازش دادهها در ماشین بردار رگرسیون جهت پیشبینی کیفیت گازوئیل پالایششده، پژوهش نفت، ۷۵.: (۲۳)، ۱۱۶ - ۱۰۲.

[10]. Sudakov, O. (2019). Driving digital rock towards machine learning: Predicting permeability with gradient boosting and deep neural networks, Computers & geosciences, 127: 91-98, doi.org/10.1016/j.cageo.2019.02.002.

[11]. Alqahtani, N. Alzubaidi, F., Armstrong, R. T., Swietojanski, P., & Mostaghimi, P. (2020). Machine learning for predicting properties of porous media from 2d X-ray images. Journal of Petroleum Science and Engineering 184: 106514, doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106514.
[12]. Mostaghimi, P., Blunt, M. J., & Bijeljic, B. (2013). Computations of absolute permeability on micro-CT images. Mathematical Geosciences, 45(1), 103-125.
[13]. Raeini, A. (2020). https://github.com/ImperialCollegeLondon/pnextract.
[14]. Bultreys, T., Lin, Q., Gao, Y., Raeini, A. Q., AlRatrout, A., Bijeljic, B., & Blunt, M. J. (2018). Validation of model predictions of pore-scale fluid distributions during two-phase flow. Physical Review E, 97(5), 053104, doi.org/10.1103/PhysRevE.97.053104.
[15]. Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton GE, editors (2012). Imagenet classification with deep convolutional neural networks, Advances in Neural Information Processing Systems.
[16]. LeCun, Y., Bengio, Y., & Hinton, G. (2015). Deep learning, Nature, 521(7553), 436-444.
[17]. Karimpouli, S., & Fattahi, H. (2018). Estimation of P-and S-wave impedances using Bayesian inversion and adaptive neuro-fuzzy inference system from a carbonate reservoir in Iran. Neural Computing and Applications, 29(11), 1059-1072.

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۱، صفحه ۱۲۶-۱۱۴

تخمین فشار منفذی یکی از میادین گازی جنوب غربی ایران با استفاده از نگاره‌های چاه و داده‌های لرزه‌ای

ابوالفضل پورحسن هریس و رضا فلاحت*

دانشکده مهندسی نقت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۷

چکیده

تخمین و پیش‌بینی فشار منفذی امری ضروری برای جلوگیری از مخاطرات ناشی از حفاری در مناطق با فشار منفذی بالا است. با پیش‌بینی فشار منفذی می‌توان در برنامه‌ریزی چاه‌ها، لوله‌گذاری و وزن گل حفاری مناسب منطقه از این اطلاعات استفاده نمود. امروزه همچنین به‌دلیل هزینه بالای ابزارهای اندازه‌گیری مستقیم فشار منفذی استفاده از روش‌های غیرمستقیم مقرون‌به‌صرفه‌تر هستند. هدف اصلی این تحقیق تخمین و پیش‌بینی فشار منفذی با استفاده از نگاره‌های چاه و داده‌های لرزه‌ای با استفاده از روش‌ها مختلف و مقایسه کارایی آن‌ها است. در روش چاه‌نگاری، فشار منفذی طبق روابط ارائه شده توسط ایتون با سه روش که از نگاره‌های مقاومت ویژه، سونیک و سرعت استفاده می‌کند تخمین زده شد. در ادامه، با به‌کارگیری روش باورز، فشار روباره با استفاده از اطلاعات نگاره چگالی محاسبه شد و سپس با استفاده از رابطه بین سرعت و تنش موثر ، تنش موثر محاسبه و درنهایت، فشار منفذی با استفاده از رابطه ترزاقی تخمین زده شد. در مرحله بعد، با استفاده از داده‌های لرزه‌نگاری سه‌بعدی و با به‌کارگیری دو روش سرعت ایتون و باورز، فشار منفذی به‌صورت مکعب سه‌بعدی تخمین زده شد. سپس با استفاده از اطلاعات فشاری یکی از چاه‌های موجود، مکعب‌های سه‌بعدی تخمین زده شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد روش سرعت ایتون با خطای ۹/۷٪ انطباق خوبی را با داده‌های فشار اندازه‌گیری شده در محل چاه دارد و مناسب‌ترین گستردگی فضایی فشار را در عمق‌های مخزنی و همچنین در مناطق سطحی‌تر ارائه می‌کند؛ ولی روش سرعت باورز به‌دلیل حساسیت زیاد آن به‌وجود داده‌های فشار اندازه‌گیری شده، نتایج خوبی در مناطق کم‌عمق نداشته است. همچنین روش‌های مقاومت ویژه و سونیک ایتون همراه با خطای بالایی بوده‌اند؛ بنابراین، روش سرعت ایتون در مناطق مشابه برای تخمین فشار منفذی پیشنهاد می‌گردد.

کلمات کلیدی: تخمین فشار منفذی، فشار بالا، چاه‌نگاری، داده‌های لرزه‌ای، روش ایتون، روش باورز

مقدمه

فشار منفذی به فشار ناشی از سیال درون فضای متخلخل سنگ اطلاق می‌شود. هنگامی که میزان فشار منفذی از فشار هیدرواستاتیک بسیار بیشتر باشد فشارهای زیاد در سازند به‌وجود می‌آیند. میزان فشار منفذی تحت‌تأثیر عوامل مختلفی قرار

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی rezafalahat@sut.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4900.3192)

دارد که می‌توان به تخلخل سازند، نوع سیال داخل شبکه متخلخل سازند، تراوایی سازند و تراکم لایه‌های رسوبی سازند اشاره نمود. پیش‌بینی و محاسبه دقیق این فشارها در پروژه‌های صنعت نفت (اکتشاف، تولید و حفاری) از اهمیت به‌سزایی برخوردارند [۱ و ۲]. ضرر و زیان‌های مالی حاصل از حفاری در مناطق با فشار بالا نیاز به شناخت و مطالعه این فشارها را دوچندان کرده است. برای شناخت این مناطق باید برروی خواص فیزیکی و شیمیایی سیال منفذی و تنش‌های موجود برروی توالی‌های رسوبی منطقه تحقیق و مطالعه صورت گیرد. وجود مناطقی با فشار منفذی بالا و غیرطبیعی در بسیاری از میدان‌های نفتی جهان از جمله دریای شمال، خلیج مکزیک، غرب آفریقا، دریای خزر و میدان‌های جنوب غربی نفتی ایران گزارش شده است. داده‌های فشار منفذی کاربرد و استفاده‌های مختلفی دارند. از این اطلاعات می‌توان در زمینه‌های مختلفی مثل توسعه میدان‌ها و برنامه‌ریزی چاه‌ها استفاده نمود. با شناخت مناطق فشار بالا و پیش‌بینی دقیق فشار منفذی می‌توان در بسیاری از موارد از جمله کاهش هزینه‌های حفاری، ایمنی چاه و حفظ شرایط زیست‌محیطی بهره برد. بنابراین شناخت کافی و دقیق از فشار منفذی می‌تواند در طراحی، کنترل، ایمنی و حفظ محیط‌زیست کمک شایانی کند. کاربرد دیگر این اطلاعات کمک به محاسبه و انتخاب وزن گل حفاری مناسب است که از فروریختن و ناپایداری دیواره چاه و همچنین ایجاد شکستگی جلوگیری کند [۳]. اهمیت تعیین وزن گل حفاری بدین دلیل است که برای جلوگیری از فوران یا ریزش چاه باید فشار گل حفاری از گرادیان فشار منفذی سازند زیاد باشد. از طرف دیگر، این فشار نباید بیشتر از گرادیان فشار شکست سازند باشد زیرا موجب ایجاد شکستگی در سازند و هرز روی گل حفاری و موجب آسیب به سازند می‌شود. در حوزه مربوط به مهندسی اکتشاف نفت، از این اطلاعات برای بررسی و کنترل پوش‌سنگ و کارایی تله‌های نفتی و در نهایت مسیر مهاجرت هیدروکربن استفاده می‌شود. مناطق با فشار بالا در اثر عوامل مختلفی ایجاد می‌شوند که می‌توان به عدم تحکیم کافی، گیرافتادن سیال سازندی و عدم خروج آن از بافت رسوبات، افزایش حجم سیال مخزن در اثر انبساط حاصل از تبدیل نفت به گاز، نیروی شناوری و جابه‌جایی و مهاجرت سیال اشاره نمود که هرکدام از عوامل ذکر شده به نحوی در ایجاد مناطق فشار بالا اثر گذارند [۴]. به‌طور معمول در هرکدام از چاه‌های نفتی برای تعیین برخی خواص پتروفیزیکی و مخزنی مثل تخلخل، تراوایی، لیتولوژی و غیره، نگاره‌های مختلفی (چگالی، گاما، صوتی، مقاومت و غیره) در داخل چاه برداشت می‌شوند که با استفاده از این اطلاعات می‌توان فشار منفذی را محاسبه و با استفاده از روش‌های زمین آماری در کل منطقه مدل‌سازی نمود.

اولین مطالعات در زمینه پیش‌بینی فشار منفذی توسط هاتمن و جانسون انجام شد که این مطالعات براساس خصوصیات اندازه‌گیری شده شیل در نمودار نگاره صوتی صورت گرفت و فشار منفذی بر اساس انحراف مقادیر اندازه‌گیری شده از خط روند نرمال نگاره صوتی شد. هام از روش عمق معادل در تعیین فشار منفذی استفاده کرد. این روش بر این فرض استوار است که سازندهای با سرعت مشابه، دارای تنش موثر یکسان هستند. پنه باکر با بررسی سرعت‌های لرزه‌ای به پیش‌بینی فشار منفذی پرداخت. ایتون از نسبت بین پارامتر چاه‌نگاری اندازه‌گیری شده و مقدار نرمال آن پارامتر، تنش موثر را تعیین کرد و بر اساس اصل ترزاقی از اختلاف بین فشار روباره و تنش موثر ، فشار منفذی را تخمین زد. نقطه ضعف روش ایتون در نیاز به پروفایل تراکم نرمال شیل است. گاردنر و همکاران رابطه‌ای را بین فشار روباره، فشار هیدرواستاتیک و فشار سازندی ارائه نمودند. در روش‌های قبل، عدم تحکیم کافی سازند موردنظر به‌عنوان عامل اصلی

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۱، صفحه ۱۲۶-۱۱۴

بررسی‌های باورز علاوه‌بر عدم تحکیم کافی، انبساط سیال را نیز به‌عنوان عامل ایجاد فشار بالا در نظر گرفت. در تئوری باورز بر خلاف تئوری ایتون نیازی به پروفایل تراکم نرمال شیل نیست. آتشباری و همکاران از رابطه بین تراکم‌پذیری سنگ و سیال، فشار منفذی را تخمین زدند. در این روش، باتوجه‌به اینکه تغییر فضای منفذی تابع تراکم‌پذیری سنگ و سیال است، وقتی سازند تحت تراکم قرار می‌گیرد، فضای منفذی کاهش می‌یابد. این باعث اعمال فشار برروی سیال منفذی می‌شود. ازاین‌رو از تراکم‌پذیری به‌عنوان یک پارامتر تعیین فشار استفاده شده است. محمدی و همکاران در یک مطالعه به پیش‌بینی فشار منفذی میدان کوپال با استفاده از روش باورز پرداختند. نتایج به‌دست‌آمده در این مطالعه حاکی از وجود دو ناحیه با فشار منفذی بالا در منطقه مورد مطالعه است. ایرج مداحی و همکاران در مطالعه‌ای نتایج تخمین فشار منفذی با استفاده از دو داده مقاومت صوتی و داده سرعت لرزه‌ای را مقایسه کرده و نشان دادند داده‌های مقاومت صوتی نتایج بهتری را نسبت به داده‌های سرعت لرزه‌ای ارائه می‌دهند. در این تحقیق، فشار منفذی در یکی از میدان‌های گازی جنوب ایران تخمین زده شد. برای این کار، از اطلاعات حاصل از چاه‌نگاری، لرزه‌نگاری و فشارهای اندازه‌گیری شده استفاده شد و فشار منفذی توسط روش‌های متعددی تخمین زده شدند. با مقایسه روش‌های مختلف، روش مناسب و بهینه برای تخمین فشار منفذی پیشنهاد گردید.

زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

داده‌ها و اطلاعات مورد استفاده در این پروژه مربوط به یکی از میدان‌های گازی جنوب غربی ایران می‌باشد. این میدان گازی در جنوب شرقی بندر بوشهر و نزدیک میدان عظیم پارس جنوبی قرار دارد. چینه‌شناسی میدان مورد مطالعه به‌ترتیب از سطح به عمق شامل سازندهای آسماری، جهرم، ایلام، سروک، کژدمی، داریان، فهلیان، هیث، سورمه، مند، نیریز، کنگان، دالان بالایی، نار و دالان پایینی می‌باشد. مخازن اصلی گاز در این میدان شامل سازندهای کربناته کنگان (تریاس)، سازند دالان بالایی و سازند دالان پایینی (پرمین) است. نگاره‌های موجود در میدان مورد مطالعه در شکل ۱ نمایش داده شده است.

روش تحقیق

روش‌های مبتنی بر چاه‌نگاری

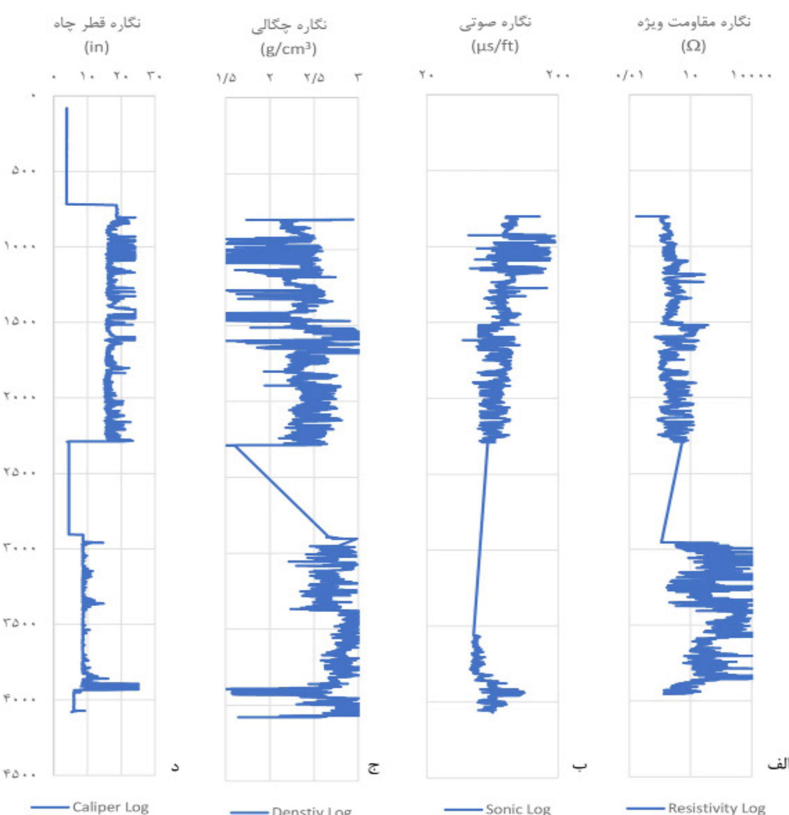
روش ایتون

روش ایتون رایج‌ترین روش تخمین مقدار فشار منفذی است. ایشان عدم تحکیم کافی لایه‌های شیلی را به‌عنوان عامل ایجاد فشار غیرنرمال در نظر گرفت. در روش ایتون از یک ضریب توانی مخصوص منطقه استفاده می‌شود. تحقیقات ایتون منجر به ارائه مجموعه روابطی برای تعیین فشار منفذی با استفاده از داده‌های چاه‌نگاری شد که این معادلات از اطلاعات نگاره‌های مختلف چاه (مقاومت، زمان سیر صوت و ...) استفاده می‌کند. تمامی روابط ارائه شده توسط ایتون دارای تئوری مشابه هستند [۷]. روش ایتون در حقیقت، نسخه اصلاح شده روش عمق معادل است که توسط هاتمن و جانسون ارائه گردیده است. وجه مشترک هر رو روش استناد به وابسته بودن فشار روباره به فشار منفذی و تنش موثر عمودی می‌باشد (رابطه ترزاقی). ایتون روابط زیر را با استفاده از اطلاعات نگاره‌های زمان سیر موج سونیک، مقاومت و سرعت ارائه داد [۸].

تخمین فشار منفذی با استفاده از اطلاعات نگاره مقاومت ویژه الکتریکی به‌صورت رابطه ۱ است:

$$P_p = P_{ob} - (P_{ob} - P_{hyd})(\frac{R_i}{R_n})^n \qquad (۱)$$

که P_p فشار منفذی تخمین زده شده، P_{ob} فشار روباره، P_{hyd} فشار هیدرو استاتیک، R_i مقاومت الکتریکی مشاهده شده، R_n مقاومت الکتریکی حالت نرمال و n ضریب ایتون می‌باشد.



شکل ۱ نگاره‌های مختلف میدان موردمطالعه: که الف) نگاره مقاومت ویژه، ب) نگاره صوتی، ج) نگاره چگالی و د) نگاره قطر چاه را نشان می‌دهد

تخمین فشار منفذی با استفاده از اطلاعات نگاره زمان سیر سونیک و با به‌کارگیری رابطه ۲ صورت می‌گیرد:

$$P_p = P_{ob} - (P_{ob} - P_{hyd})(\frac{\Delta t_n}{\Delta t_i})^n \quad (۲)$$

که P_p فشار منفذی تخمین زده شده، P_{ob} فشار روباره، P_{hyd} فشار هیدرو استاتیک، Δt_i زمان عبور مشاهده شده، Δt_n زمان عبور حالت نرمال و n ضریب ایتون می‌باشد. تخمین فشار منفذی با استفاده از اطلاعات نگاره سرعت به‌صورت رابطه ۳ است:

$$P_p = P_{ob} - (P_{ob} - P_{hyd})(\frac{Vi}{Vn})^n \quad (۳)$$

که P_p فشار منفذی تخمین زده شده، P_{ob} فشار روباره، P_{hyd} فشار هیدرو استاتیک، V_i سرعت مشاهده شده، V_n سرعت حالت نرمال و n ضریب ایتون می‌باشد [۹ و ۱۰]. ثابت نمایی به‌کار رفته در روابط بالا وابسته به سنگ‌شناسی ناحیه مورد مطالعه می‌باشد که این ضریب می‌تواند مقادیر مختلفی را برای هر ناحیه دارا باشد [۷]. روش ایتون بیشترین استفاده را در تعیین فشار منفذی دارد. به‌منظور استفاده از رابطه ایتون طبق روابط ارائه شده توسط ایشان باید فشار روباره، فشار هیدرواستاتیک نرمال، خط روند نرمال تغییرات پارامتر موردنظر و ضریب توانی آن منطقه مشخص شود. به‌طورکلی، مراحل کار روش ایتون به‌صورت زیر می‌باشد:

الف- تعیین خط روند تغییرات نرمال نگاره‌ها

برای تعیین خط روند نرمال تغییرات هر پارامتر (نگاره مقاومت ویژه، نگاره سونیک و نگاره سرعت امواج فشارشی)، با رسم نمودار تغییرات هر نگاره نسبت به عمق و با تعیین مناطق شیلی که تغییرات مقادیر نگاره در آن بازه روند نرمال دارد، با برازش خطی در این بازه در نرم‌افزار اکسل مقادیر نرمال تعیین گردیدند.

ب- فشار هیدرواستاتیک نرمال

فشار هیدرواستاتیک وابسته به ترکیب شیمیایی سیال سازندی و نوع سیال سازندی است. در این مطالعه از نتایج تحقیقات صورت‌گرفته توسط آزادپور و همکاران استفاده و گرادیان فشار هیدرواستاتیک psi/ft ۰/۴۶۴در نظر گرفته شد.

ج- فشار روباره

برای محاسبه فشار روباره از نگاره چگالی بالک استفاده شد و با فرمول‌نویسی در نرم‌افزار اکسل، گرادیان فشار روباره psi/ft ۱/۰۷ تعیین گردید.

د- ضریب نمایی ایتون

مقدار این ضریب نمایی را می‌توان از دو روش سعی و خطا و همچنین با بازنویسی رابطه ایتون برحسب این ضریب نمایی و استفاده از اطلاعات فشاری موجود، تخمین زد. در این مطالعه مقدار ضریب نمایی ۰/۷- تخمین زده شد.

ه- تخمین فشار منفذی

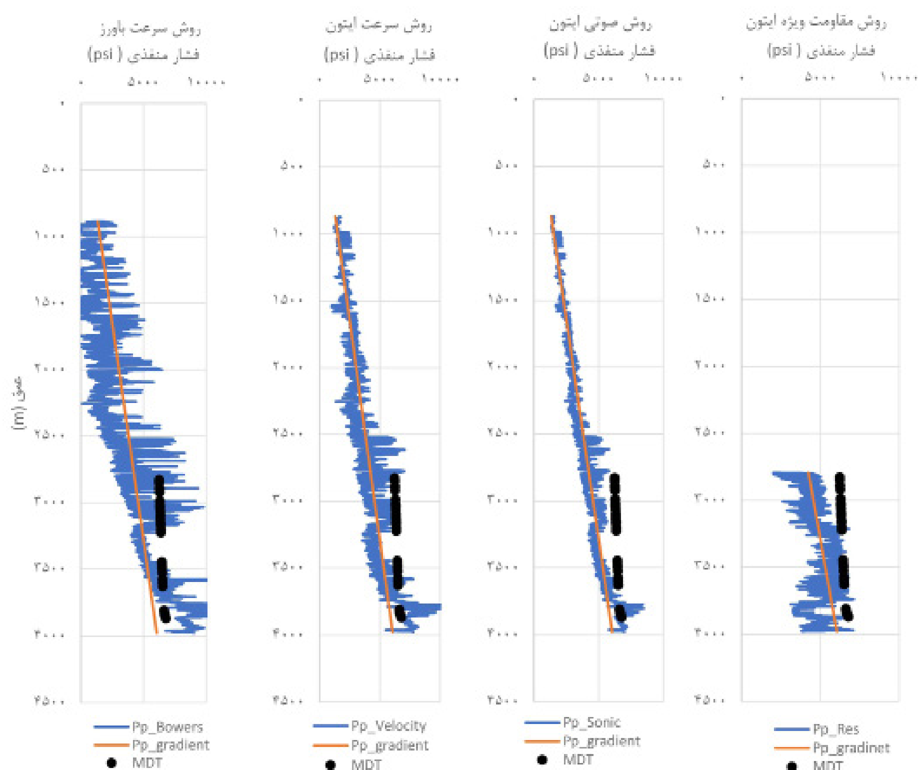
با محاسبه ضریب نمایی ایتون، تمامی پارامترهای رابطه ایتون در دسترس می‌باشد و با جاگذاری در رابطه ایتون، فشار منفذی با استفاده از داده‌های مختلف (نگاره مقاومت ویژه، سونیک و سرعت امواج فشارشی) محاسبه گردید که نتایج در شکل ۲ قابل‌مشاهده است.

روش باورز

روش باورز، رابطه بین فشار موثر و سرعت را بیان می‌کند که به این روش، روش فشار موثر نیز گفته می‌شود. در روش باورز بر خلاف روش ایتون نیازی به پروفایل تراکم نرمال شیل نیست. همچنین در این روش، باورز علاوه‌بر تراکم نرمال شیل، تراکم غیرنرمال شیل و اثر باربرداری را لحاظ نمود و رابطه ۴ را بیان نمود [۱۱]:

$$V = V_o + AP_{efc}^{B} \quad (۴)$$

که سرعت در رسوبات نامتراکم اشباع از سیال، و ضرایب کنترل‌کننده تغییرات سرعت با افزایش فشار موثر هستند. برای استفاده از روش باورز در مناطقی که باربرداری صورت گرفته است.



شکل ۲ فشارمنفذی تخمین زده شده توسط الف) رابطه مقاومت ویژه ایتون، ب) صوتی ایتون، ج) سرعت ایتون و د) سرعت باورز

باید رابطه باورز تصحیح و اثر بار برداری را لحاظ نمود. در این صورت باید حداکثر فشاری که در آن باربرداری رخ داده است مشخص شود. همچنین مسیر باربرداری توسط یک تابع‌نمایی از اطلاعات چاه‌های دیگر به‌دست می‌آید که رابطه تصحیح شده باورز به‌صورت رابطه ۵ می‌باشد:

$$V = V_o + A\left(\frac{P_{efc}}{P_{efc\max}^{1-u}}\right)^B \quad (۵)$$

که u ثابت باربرداری و $P_{efc\max}$ حداکثر فشار موثر برای شروع باربرداری است که مقدار آن از رابطه ۶ قابل محاسبه است:

$$P_{efc\max} = \left(\frac{V_{\max} - V_0}{A}\right)^{\frac{1}{B}} \quad (۶)$$

که $V_{\max}$ حداکثر سرعت مشاهده شده است. برای استفاده از این روش، نیاز به سرعت امواج در تنش موثر صفر V_0 و نیز ضرایب A و B می‌باشد. مراحل کار روش باورز به‌صورت زیر است:

الف- تعیین تنش موثر

برای این کار با استفاده از اطلاعات فشاری موجود، همچنین فشار روباره محاسبه شده از نگاره چگالی، با توجه‌به اصل ترزاقی، تنش موثر محاسبه گردید.

ب- محاسبه ضرایب V_0 ، A و B

برای محاسبه ضرایب، ابتدا با رسم نمودار تنش موثر و نگاره سرعت امواج فشارشی در نرم‌افزار متلب و با اعمال برازش درجه دوم برروی این داده‌ها، ضرایب V_0 ، A و B به‌ترتیب ۳۷۹۴، ۰/۰۰۰۰۰۰۰۲۹۳۸ و ۲/۸۵محاسبه گردیدند.

ج- تخمین فشار منفذی

با محاسبه تمامی ضرایب مورد نیاز، با جاگذاری در رابطه باورز، تنش موثر محاسبه شد و در نهایت با استفاده از اصل ترزاقی و با فرمول‌نویسی در نرم‌افزار اکسل، فشار منفذی محاسبه گردید که فشار منفذی تخمین زده شده توسط این روش در شکل ۲ قابل‌مشاهده است.

روش‌های مبتنی بر داده‌های لرزه‌ای

مزیت استفاده از داده‌های لرزه‌ای نسبت به روش‌های دیگر، تخمین فشار منفذی قبل از حفر چاه است.

از سوی دیگر باتوجه‌به این که داده‌های لرزه‌ای محدوده وسیعی از مخزن و عمق‌های مختلف را پوشش می‌دهند، استفاده از این روش، از جمله روش‌های با صرفه و قابل‌اطمینان جهت تخمین فشار منفذی می‌باشد. با داشتن اطلاعات لرزه‌ای در فضای بین چاه‌های یک میدان می‌توان تخمین دقیق‌تری از فشار منفذی منطقه را به‌دست آورد [۵]. اساس روش‌های لرزه‌ای عمدتاً بر پایه تأثیر فشار مخزن بر سرعت لرزه‌ای (خصوصاً سرعت امواج P) استوار هستند. امروزه با پیشرفت روزافزون روش‌های لرزه‌نگاری سه‌بعدی و چهاربعدی، تخمین و پیش‌بینی دقیق‌تر و قابل‌اطمینان‌تر از فشار منفذی امکان‌پذیر می‌باشد. دامنه بازتاب‌های لرزه‌ای تابع مقاومت صوتی می‌باشد که تغییرات فشار منفذی اثر قابل‌توجهی را روی این پارامتر نشان می‌دهد. همچنین نباید از تأثیر سیال سازند روی سرعت صوت چشم‌پوشی کرد. فشارهای غیرعادی را می‌توان از طریق تغییرات در سرعت‌های لرزه‌ای با عمق شناسایی کرد [۶]. روابط ارائه شده برای روش‌های لرزه‌ای اغلب تجربی و بر اساس مطالعات موردی و داده‌های حقیقی به‌دست آمده‌اند. در روش لرزه‌ای از اصل بنیادی ترزاقی استفاده می‌شود. طبق این اصل، مقدار فشار منفذی برابر اختلاف بین مقدار فشار روباره و تنش موثر است؛ بنابراین با استفاده از مکعب سرعت لرزه‌ای حاصل از وارون‌سازی لرزه‌ای، مقادیر فشار روباره و تنش موثر را محاسبه کرده و نهایتاً از اختلاف بین این دو مقدار، می‌توان فشار منفذی را محاسبه نمود. برای محاسبه مکعب تنش موثر می‌توان از روش باورز که روش تنش موثر نیز نامیده می‌شود استفاده نمود. به‌منظور تهیه مکعب فشار روباره از مکعب مقاومت صوتی (حاصل‌ضرب سرعت در چگالی) استفاده می‌شود. همچنین می‌توان از تبدیل مکعب سرعت لرزه‌ای به مکعب چگالی با استفاده از رابطه گاردنر استفاده کرد. شمایل کلی رابطه گاردنر به‌صورت رابطه ۷ است:

که ρ_b چگالی حجمی بالک و V سرعت عبور امواج تراکمی، a و b ضرایب ثابتی هستند که در مناطق مختلف متفاوت می‌باشند و به کمک نمودارهای چاه محاسبه می‌شوند [۱۲ و ۱۳]. مراحل کار روش ایتون با استفاده از داده‌های لرزه‌ای به‌طورکلی شامل مراحل زیر می‌باشد:

الف- مکعب فشار هیدرواستاتیک

برای محاسبه مکعب فشار هیدرواستاتیک نرمال منطقه در نرم‌افزار پترل، با ضرب گرادیان فشار هیدرواستاتیک (۰/۴۶۴ psi/ft) در مکعب عمق، مکعب فشار هیدرواستاتیک محاسبه گردید.

ب- مکعب فشار روباره

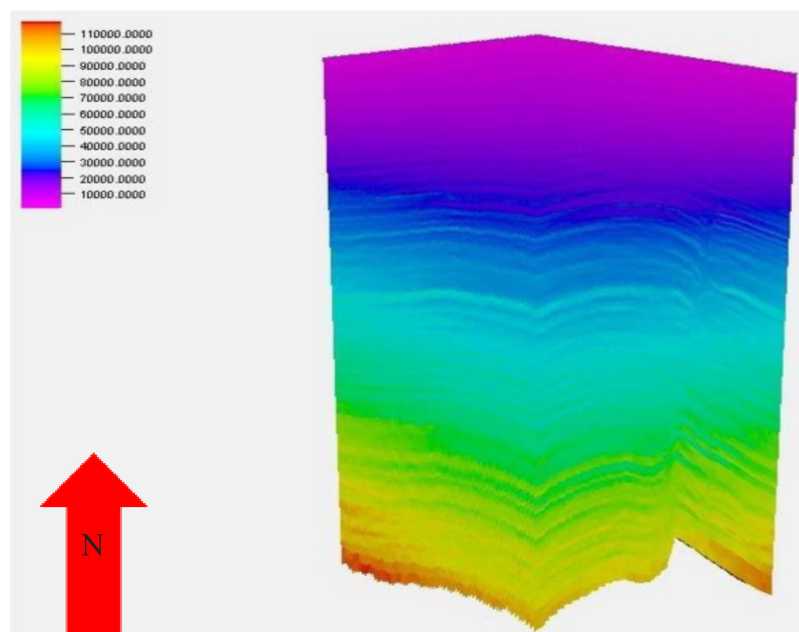
جهت محاسبه مکعب فشار روباره، ابتدا نگاره چگالی چاه با استفاده از ابزار بزرگ‌نمایی نگاره چاه نرم‌افزار پترل، با استفاده از روش میانگین‌گیری حسابی بزرگ‌نمایی گردید. سپس برازشی بین داده‌های چگالی حاصل از مقاومت صوتی و روش گاردنر با نگاره چگالی موجود در محل چاه صورت گرفت تا روشی که بیشترین ضریب همبستگی را دارا می‌باشد، تعیین گردد که ضریب همبستگی بین داده‌های چگالی حاصل از مقاومت صوتی با نگاره چگالی حدود ۴۶٪ و بین داده‌های حاصل از روش گاردنر و نگاره چگالی حدود ۴۴٪ به‌دست آمد. سرانجام با انجام واسنجی بین نگاره چگالی و مکعب چگالی حاصل از مقاومت صوتی، مکعب چگالی تصحیح و مکعب فشار روباره در نرم‌افزار پترل محاسبه گردید (شکل ۳).

ج- واسنجی سرعت‌های لرزه‌ای

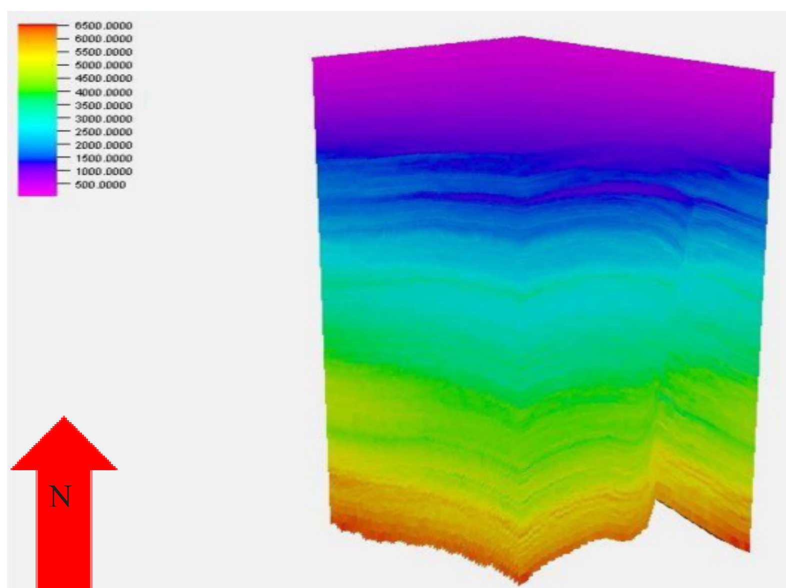
برای استفاده از سرعت امواج لرزه‌ای حاصل از امپدانس صوتی، واسنجی بین این داده و نگاره سرعت امواج فشارشی، جهت تصحیح داده‌های مکعب سرعت امواج لرزه‌ای صورت گرفت.

د- مکعب فشار منفذی

در نهایت با استفاده از اطلاعات به‌دست‌آمده در بخش چاه‌نگاری (خط روند نرمال تغییرات و ضریب نمایی ایتون)، با فرمول‌نویسی در نرم‌افزار پترل (طبق رابطه ۳)، فشار منفذی حاصل از روش ایتون با استفاده از داده‌های سرعت لرزه‌ای محاسبه گردید که شکل ۴ نمایانگر نتیجه آن می‌باشد. در مرحله بعدی، روش باورز برروی داده‌های لرزه‌ای پیاده گردید و مراحل اجرایی زیر انجام شد:



شکل ۳ مکعب فشار روباره حاصل از داده مکعب چگالی منطقه برحسب psi



شکل ۴ مکعب فشار منفذی حاصل از داده مکعب سرعت لرزه‌ای منطقه به‌روش ایتون برحسب psi

الف- مکعب تنش موثر

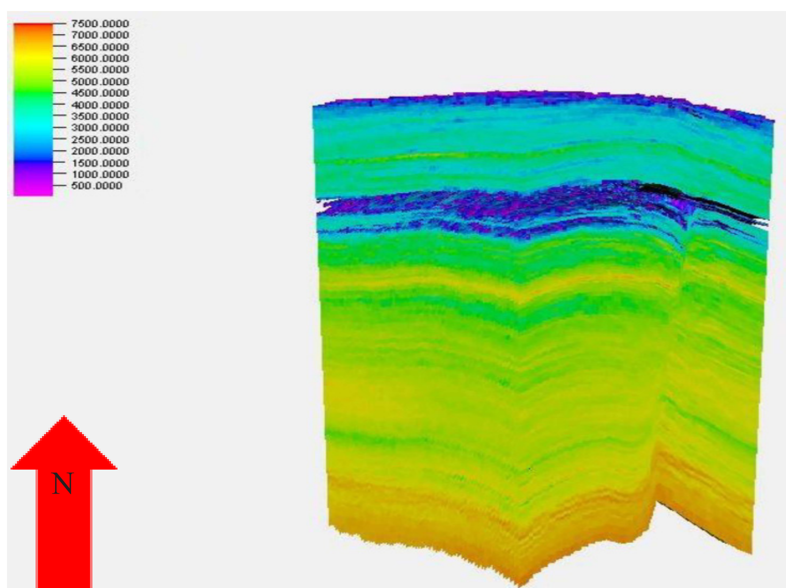
برای ساخت مکعب تنش موثر ، از اطلاعات به‌دست آمده در بخش چاهنگاری (V_0 ، A و B) و همچنین مکعب سرعت لرزه‌ای واسنجی شده استفاده شد و مکعب تنش موثر طبق شکل ۵ محاسبه گردید.

ب- مکعب فشار منفذی

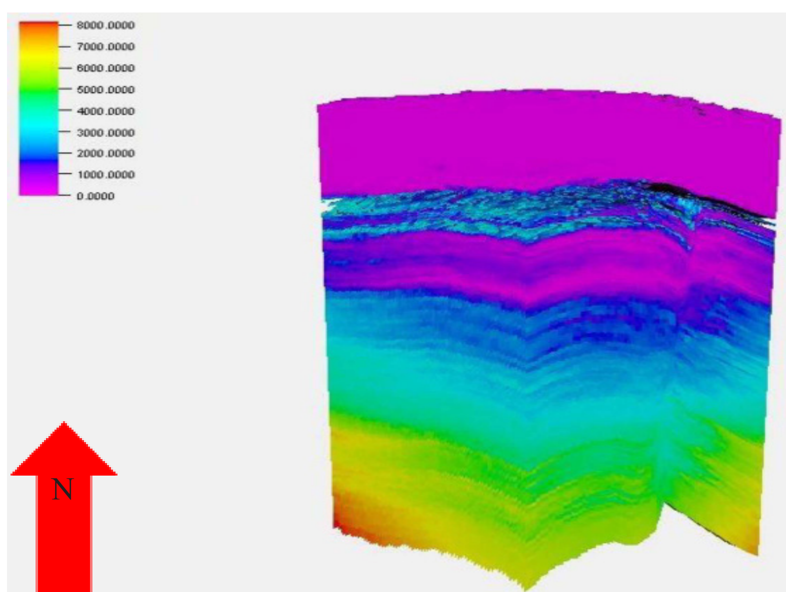
با فرمول‌نویسی در نرم‌افزار پترل و با استفاده از اصل ترزاقی، از اختلاف مکعب‌های فشار روباره و تنش موثر، مکعب فشار منفذی با استفاده از روش باورز و داده‌های سرعت لرزه‌ای طبق شکل ۶ محاسبه گردید.

بحث

در این تحقیق از نرم‌افزارهای اکسل، پترل و متلب برای انجام کارهای محاسباتی و مدل‌سازی فشار منفذی میدان موردمطالعه استفاده شده است. همچنین در این مقاله از فشارهای اندازه‌گیری شده Modular dynamic test (MDT) استفاده شده است. داده‌های MDT میدان مورد مطالعه برای محاسبه ضریب نمایی ایتون و ضرایب رابطه باورز در بخش چاهنگاری مورداستفاده قرار گرفت. بدین صورت که با بازنویسی رابطه ایتون بر حسب ضریب نمایی و استفاده از اطلاعات فشاری موجود، مقدار ضریب نمایی تخمین زده شد. با محاسبه پارامترهای دیگر رابطه ایتون شامل فشار روباره، فشار هیدرواستاتیک و خط روند نرمال تغییرات نگاره‌های مقاومت ویژه، نگاره سونیک و نگاره سرعت امواج فشارشی و با جاگذاری در رابطه ایتون فشار منفذی توسط داده‌های نگاره‌های مختلف (نگاره مقاومت ویژه، نگاره سونیک و نگاره سرعت امواج فشارشی)، محاسبه گردید. همچنین با داشتن مقادیر فشار روباره و فشارهای اندازه‌گیری شده MDT با محاسبه در نرم‌افزار اکسل، از اختلاف فشارهای MDT و فشار روباره طبق اصل ترزاقی، تنش موثر محاسبه گردید. سپس با رسم نمودار بین داده‌های تنش موثر محاسبه شده و داده‌های نگاره سرعت امواج فشارشی و با اعمال برازش درجه دوم برروی این داده‌ها، ضرایب رابطه باورز محاسبه گردید. در مرحله بعد با استفاده از ضرایب محاسبه شده و نگاره سرعت امواج فشارشی، تنش موثر از رابطه باورز محاسبه گردید که در نهایت با استفاده از رابطه ترزاقی فشار منفذی از اختلاف فشار روباره و تنش موثر محاسبه شد. در بخش داده‌های لرزه‌ای نیز در هر دو روش ایتون و باورز، از ضرایب محاسبه شده در بخش چاهنگاری استفاده شد.



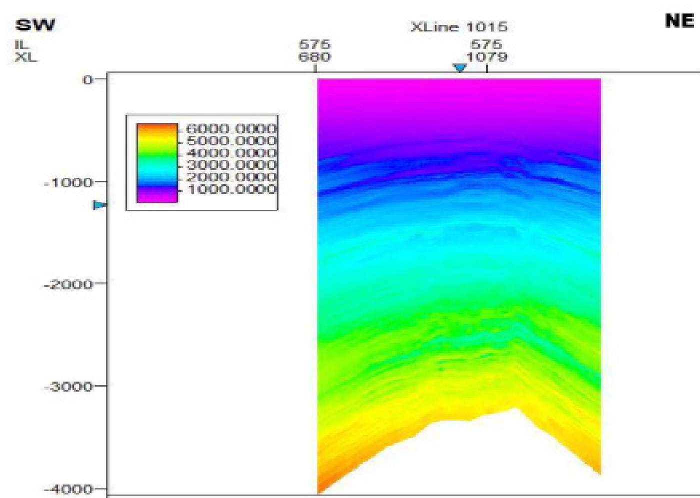
شکل ۵ مکعب فشار موثر حاصل از داده مکعب سرعت لرزه‌ای منطقه به‌روش باورز برحسب psi



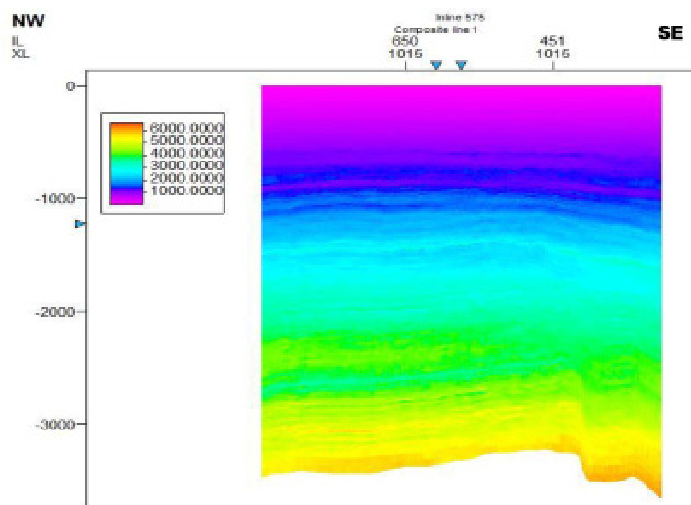
شکل ۶ مکعب فشار منفذی حاصل از داده مکعب سرعت لرزه‌ای منطقه به‌روش باورز برحسب psi

داده‌های لرزه‌ای استفاده شده در این تحقیق، داده‌های پس از برانبارش می‌باشند. در روش ایتون از گرادیان فشار هیدرواستاتیک برای ساخت مکعب فشار هیدرواستاتیک استفاده شد. همچنین با انجام بزرگ‌نمایی نگاره چاه و با انجام واسنجی بین داده‌های چاه و مکعب چگالی حاصل مقاومت صوتی، داده‌های مکعب چگالی تصحیح شده و مکعب فشار روباره محاسبه گردید. در نهایت با استفاده از مکعب سرعت لرزه‌ای واسنجی شده با نگاره سرعت امواج فشارشی چاه و ضرایب محاسبه شده در بخش چاه‌نگاری (خط روند نرمال تغییرات و ضریب نمایی ایتون)، مکعب فشار منفذی از این روش محاسبه شد. در روش باورز نیز با استفاده از مکعب سرعت لرزه‌ای واسنجی شده و همچنین ضرایب محاسبه شده در بخش چاه‌نگاری (V_0، A و B)، مکعب تنش موثر محاسبه گردید.

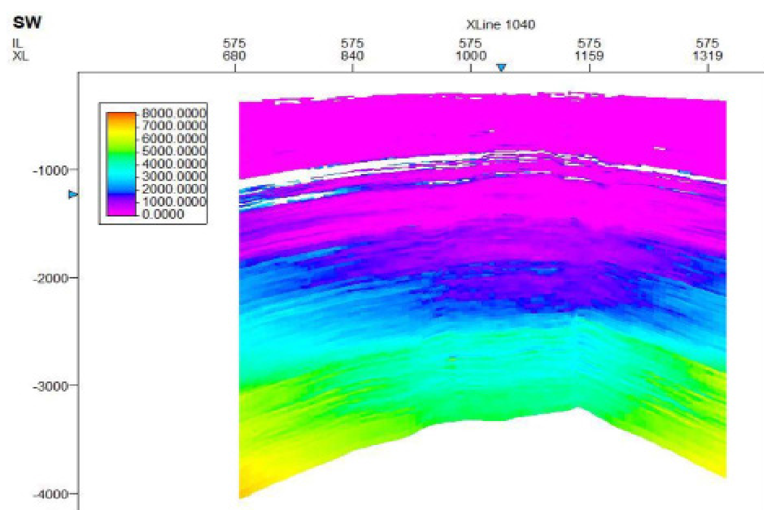
در نهایت با استفاده از اصل ترزاقی فشار منفذی از اختلاف فشار روباره و فشار موثر محاسبه گردید. شکل ۷ الی شکل ۱۰ فشار منفذی تخمین زده شده از روش ایتون و باورز را با استفاده از داده‌های سرعت لرزه‌ای به‌ترتیب در مقاطع طولی و عرضی نمایش می‌دهند. مقایسه نتایج فشار منفذی تخمین زده شده با استفاده از روش‌های مختلف تخمین فشار منفذی با فشارهای منفذی اندازه‌گیری شده MDT در محل چاه طبق شکل ۱۱ نشان می‌دهد که روش سرعت امواج فشارشی ایتون با خطای میانگین ۹/۷٪ انطباق مناسبی را با داده‌های اندازه‌گیری شده MDT در محل چاه دارد و مناسب‌ترین گستردگی فضایی فشار را در تمامی اعماق به‌دست می‌دهد. خطای بقیه روش‌های چاه‌نگاری نیز در شکل ۱۱ با هدف مقایسه روش‌های مختلف آورده شده است. روش باورز با وجود درصد خطای کمتر نسبت به روش ایتون، مشکلاتی را در اعماق کم نمایش می‌دهد که نشانگر حساسیت زیاد این روش به داده‌های اندازه‌گیری شده فشار MDT در محل چاه دارد. به‌عبارت‌دیگر، در عمق‌های کم و بدون اندازه‌گیری فشار، فشار منفذی تخمین زده شده توسط این روش، حاوی خطای قابل‌توجهی داشته است.



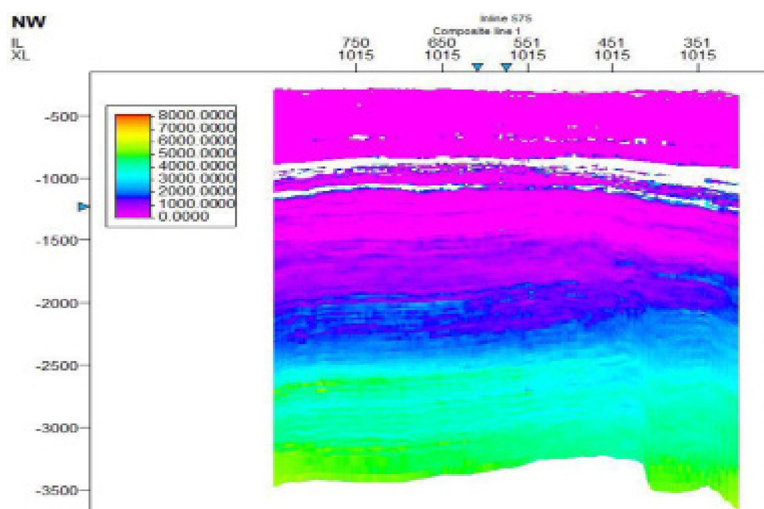
شکل ۷ مقطع طولی فشار منفذی حاصل از روش ایتون با استفاده از داده‌های سرعت‌های لرزه‌ای (فشار برحسب psi)



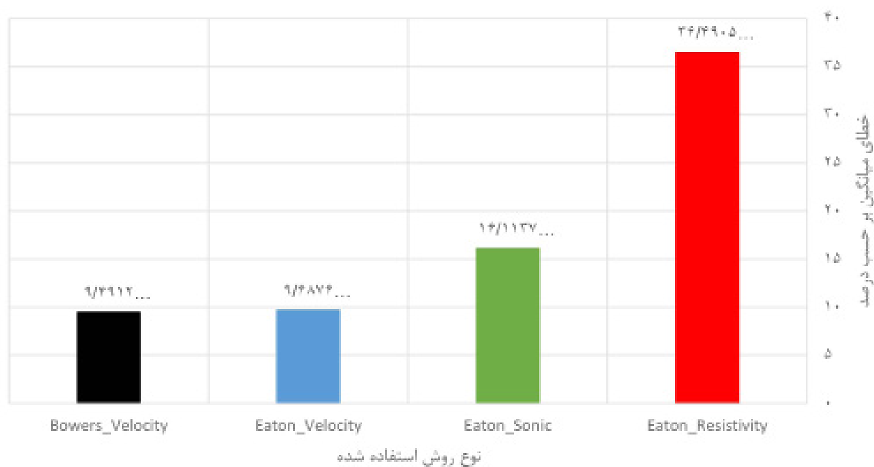
شکل ۸ مقطع عرضی فشار منفذی حاصل از روش ایتون با استفاده از داده‌های سرعت‌های لرزه‌ای (فشار برحسب psi)



شکل ۹ مقطع طولی فشار منفذی حاصل از روش باورز با استفاده از داده‌های سرعت‌های لرزه‌ای (فشار بر حسب psi)



شکل ۱۰ مقطع عرضی فشار منفذی حاصل از روش باورز با استفاده از داده‌های سرعت‌های لرزه‌ای (فشار برحسب psi)

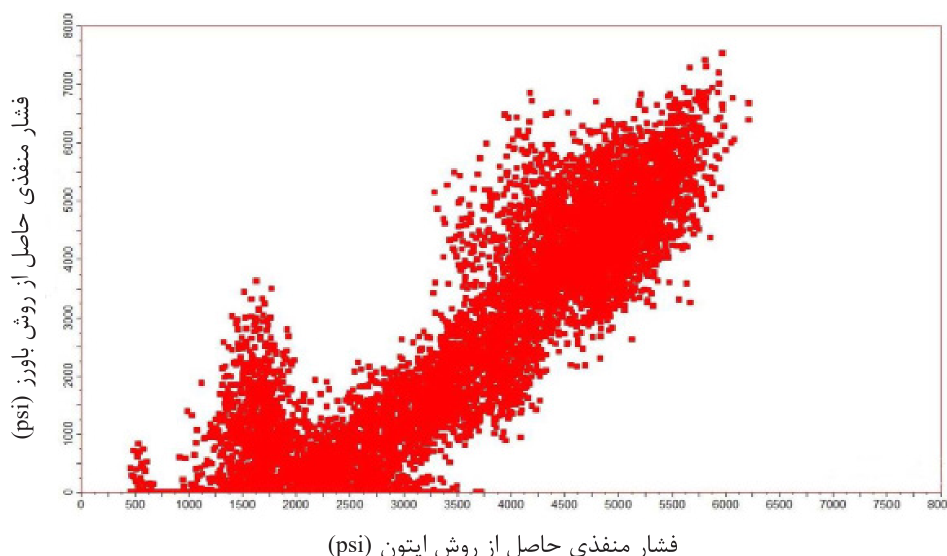


شکل ۱۱ میزان خطای میانگین هرکدام از روش‌های چاه‌نگاری

برای اطمینان از مدل و مقادیر تخمین زده شده با استفاده از سرعت‌های لرزه‌ای، با بزرگ‌نمایی‌کردن نگاره فشار یکی از چاه‌ها و مقایسه مقادیر این نگاره با مقادیر به‌دست‌آمده از طریق روش‌های مختلف، از تطابق نسبتاً متوسط حدود ۵۵٪ با روش ایتون و یک تطابق خوب حدود ۷۸٪ با روش باورز را نشان می‌دهد. باتوجه به شکل ۷ و شکل ۸ که به‌ترتیب مقطع طولی و عرضی از فشار منفذی تخمین زده شده از روش ایتون با استفاده از داده‌های سرعت لرزه‌ای را نمایش می‌دهند، نشان از تخمین فشار منفذی نسبتاً خوب برای تمامی اعماق دارد درصورتی‌که طبق شکل ۹ و شکل ۱۰ که به‌ترتیب مقطع طولی و عرضی فشار منفذی تخمین زده شده از روش باورز با استفاده داده‌های سرعت لرزه‌ای را نشان می‌دهد، حاکی از مشکلات قابل توجهی در اعماق کمتر است. مقایسه نتایج حاصل از فشار تخمین زده شده با سرعت‌های لرزه‌ای نشان از وابستگی شدید روش باورز به فشارهای اندازه‌گیری شده MDT در محل چاه دارد. به‌عبارت‌دیگر در عمق‌هایی که فشار اندازه‌گیری نشده است تخمین با خطای قابل‌توجه ارائه می‌دهد ولی روش ایتون برای تمامی اعماق جوابی نسبتاً مناسب به‌همراه دارد (شکل ۱۲)؛ بنابراین، روش ایتون با به‌کارگیری سرعت، به‌عنوان مناسب‌ترین روش برای تخمین فشار منفذی پیشنهاد می‌گردد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فشار منفذی با استفاده از نگاره‌های چاه و داده‌های لرزه‌ای تخمین زده شد. برای این کار، دو روش باورز و ایتون که مبتنی بر استفاده از مقاومت ویژه، سونیک و سرعت هستند استفاده گردید. طبق نتایج حاصل، روش سرعت باورز و سرعت ایتون دارای مقدار خطای میانگین کمتری در بین روش‌های چاه‌نگاری نسبت به فشارهای اندازه‌گیری شده MDT دارا می‌باشند. در ادامه مشاهده گردید که روش سرعت ایتون حاصل از داده‌های لرزه‌نگاری برای تمامی عمق‌ها جواب مناسبی را ارائه می‌دهد اما روش باورز به‌دلیل حساسیت زیاد به‌وجود داده‌های فشار اندازه‌گیری در محل چاه و کم‌بودن این اطلاعات در عمق‌های کم، فقط برای نواحی مخزنی که اطلاعات اندازه‌گیری شده وجود دارد، جواب مناسبی را ارائه داده است. از بین روش‌های مطالعه شده در این تحقیق، روش سرعت ایتون حاصل از داده‌های لرزه‌نگاری بهترین تخمین را از فشار منفذی این میدان گازی ارائه می‌دهد و برای استفاده در میادین مشابه دیگر پیشنهاد می‌گردد.



شکل ۱۲ مقایسه فشارهای تخمین زده شده با داده لرزه‌ای حاصل از روش ایتون و باورز (ضریب همبستگی ۹۰٪ می‌باشد)

مراجع

[۱]. محمدی، م.، سلیمانی، ب. و محمودیان، م.، (۱۳۹۶). پیش‌بینی فشار غیرعادی سازند با استفاده از داده‌های سرعت لرزه‌ای سه‌بعدی، میدان کوپال، مجله پژوهش نفت، ۲۷ (۹۷). ۱۱۵-۱۰۳.

[۲]. آزادپور، م. و شادمنامن، ن. (۱۳۹۵). بررسی مکانیزم‌های ایجاد فشار منفذی بالا در یکی از میادین هیدروکربنی جنوب ایران، مجله پژوهش نفت، ۸۸، ۱۶۰-۱۴۷.

[۳]. آدیم، ع.، ریاحی، م. ع. و باقری، م. (۱۳۹۷). تخمین فشار منفذی به روش‌های ایتون و باورز با استفاده از داده‌های لرزه‌ای و چاه‌پیمایی: نشریه پژوهش‌های کاربردی ژئوفیزیک، ۴(۲). ۲۷۵-۲۶۷.

[۴]. لیثی، ا. و فلاحت، ر.، (۱۴۰۰). بررسی و مقایسه روش‌های مرسوم تخمین تخلخل با استفاده از داده‌های لرزه‌نگاری در یکی از میادین نفتی خلیج فارس، مجله پژوهش نفت، ۱۱۹، ۹۷-۸۸.

[۵]. نصرت، ا.، (۱۳۸۶). پیش‌بینی فشار منفذی توسط نشانگرهای لرزه‌ای سه‌بعدی: پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی اکتشاف نفت، دانشکده مهندسی معدن، متالوژی و نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

[۶]. سلیمانی، ح. ر. (۱۳۹۱). پیش‌بینی فشار منفذی با استفاده از وارون‌سازی و تحلیل سرعت لرزه‌ای: مجلهٔ فیزیک زمین و فضا، ۳۸(۴). ۷۰ -۵۷.

[7]. Kumar B. (2011). Pore pressure prediction from well logs and seismic data, SPG, 5-11.

[8]. Stunes, S. (2012). Methods of pore pressure detection from real-time drilling data: petroleum engineering and applied geophysics, Norwegian University of Science and Technology, hdl.handle.net/11250/239811.

[9]. Eaton, B. A. (1972). The effect of overburden stress on geopressures prediction from well logs: Journal of Petroleum Technology, 3719, 929-934, doi.org/10.2118/3719-PA.

[10]. Eaton, B. A. (1975). The equation for geopressure prediction from well logs: Paper SPE 5544 Presented at The Fall Meeting of The Society of Petroleum Engineers, Dallas TX, doi.org/10.2118/5544-MS.

[11]. Bowers, G. L. (1995). Pore pressure estimation from velocity data: accounting for over pressure mechanisms besides under compaction, SPE Drill & Compl 10 (02): 89–95, doi.org/10.2118/27488-PA.

[12]. Gardner, G. H. F., Gardner, L. W., & Gregory, A. (1974). Formation velocity and density: the diagnosic basics for stratigraphic traps: Geophysics, 39(6). 770-780, doi.org/10.1190/1.1440465.

[13]. Dalvand, M., & Falahat, R. (2021). A new rock physics model to estimate shear velocity log, Journal of Petroleum Science and Engineering, 196, 107697, doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107697.

بررسی عوامل مؤثر بر اندازه و شکل گرانول‌های $\gamma\text{-}Al_2O_3$ سنتز شده به‌روش گرانول‌سازی در روغن

حامد نایب‌زاده [۱*]، علیرضا حیدری [۲]، علی احمدپور [۲]، ناصر ثقه الاسلامی [۲] و امیرحسین آزمون [۲]
۱- دانشکده مهندسی مواد و شیمی مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، ایران
۲- گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۶

چکیده

امروزه کاتالیست‌های ناهمگن نقش انکارناپذیری در فرآیندهای شیمیایی دارند. کاتالیست‌ها عموما به‌صورت پودری سنتز می‌شوند که برای کاربرد صنعتی نیاز به شکل‌دهی دارند که خود هزینه مجزایی را ایجاب می‌کند. در این پژوهش، سنتز یک مرحله‌ای پایه کاتالیست $\gamma\text{-}Al_2O_3$ با ساختار کروی با استفاده از چکاندن محلول پیش ماده در ستونی از روغن انجام شد و تأثیر شرایط سنتز چون دما و ارتفاع ستون روغن (پارافین)، غلظت محلول سفت‌کننده گرانول (آمونیاک) و نرخ رشد دمای کلسیناسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش دمای ستون پارافین سبب کاهش کشش سطحی و بهبود حرکت ژل‌های تزریق شده می‌گردد و به‌راحتی با عبور از مرز لایه پارافین وارد لایه آمونیاک می‌شوند. ولی از طرف دیگر به‌دلیل کاهش ویسکوزیته سرعت سقوط دانه‌های ژل افزایش یافته که بر شکل کروی گرانول‌ها اثر منفی دارد. لذا به‌منظور شکل‌گیری مناسب ساختار کروی باید ارتفاع ستون پارافین زیاد باشد. کم‌کردن غلظت محلول آمونیاک در مرحله تبادل یونی درون ساختار گرانول‌ها بسیار مناسب بوده و از هم پاشیدگی گرانول‌ها جلوگیری می‌کند. نتایج نشان داد که نرخ رشد دمای کلسیناسیون باید در کمترین مقدار تنظیم شود تا با خروج آرام آب و دیگر حلال‌های موجود در ژل، ترک و شکستگی در سطح گرانول رخ ندهد. گرانول‌های گاما اکسید آلومینیوم (آلومینا) سنتز شده در شرایط ستون پارافین دمای $60\,^{\circ}C$ و ارتفاع 30 Cm، غلظت محلول آمونیاک ۱۰٪ و دمای کلسیناسیون $700\,^{\circ}C$ که با نرخ $1^{\circ}C\ min$ افزایش یافته است، دارای ابعادی حدود 3 mm می‌باشند. همچنین ضریب کروی بودن گرانول‌های تولیدی کمتر از ۰/۰۵ بوده است که نشان دهنده کیفیت مناسب این روش برای تولید پایه‌های کاتالیست گرانولی است. در ضمن، تعیین مشخصات گرانول‌ها نشان داد که مساحت سطحشان $78.9\ m^2.g^{-1}$ است و آن‌ها اندازه و حجم حفرات مناسبی برای کاربرد به‌عنوان پایه کاتالیست دارند.

کلمات کلیدی: گاما آلومینا، کاتالیست، گرانول، سل-ژل، کلسینه کردن

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی h.nayebzadeh@esfarayen.ac.i
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4918.3197)

مقدمه

امروزه کاتالیست‌ها نقش اساسی را در صنایع فرآیندی ایفا می‌کنند به‌طوری‌که در بیش از ۸۰٪ فرآیندها از کاتالیست استفاده می‌شود. نقش اصلی کاتالیست، افزایش سرعت واکنش به‌وسیله کاهش سطح انرژی‌های فعال‌سازی می‌باشد. کاتالیست‌ها عموماً از سه بخش اصلی تشکیل شده است که شامل فاز فعال، پایه و تقویت‌کننده است. فاز فعال به‌عنوان عامل اصلی پیش برنده واکنش می‌باشد که به‌دلیل سطح کم، پایداری (حرارتی و مکانیکی) پایین و یا همگن بودن آن نسبت به فرآیند برروی یک پایه مناسب باید بارگذاری شود. به‌عبارتی، پایه کاتالیست عامل اصلی ایجاد سطح برای فاز فعال می‌باشد و سبب توزیع مناسب فاز فعال نیز می‌گردد. همچنین پایه نقش اصلی را در پایداری، گزینش‌پذیری، عدم حساسیت به سموم و عدم کلوخه شدن فاز فعال نیز می‌تواند ایفا نماید. در اکثر موارد، پایه یک جامد متخلخل بی‌اثر می‌باشد که عموماً در واکنش بی‌تأثیر بوده و اثر کاتالیستی چندانی ندارد. البته امروزه برروی ایجاد فعالیت در پایه‌ها نیز تحقیق می‌شود که بحث مقاومت مکانیکی و حرارتی آن نیز بسیار مهم می‌باشد [۱ و ۲]. پایه‌های متداولی در صنعت برای استفاده وجود دارد که از آن می‌توان به آلومینیوم اکسید [۵-۳]، سیلیکا [۶]، زئولیت [۹-۷]، تیتانیوم اکسید و زیرکونیوم اکسید نام برد [۱۰]. در این بین آلومینیوم اکسید که به آن آلومینا نیز گفته می‌شود، به‌دلیل قیمت ارزان‌تر، در دسترس بودن و مقاومت مناسب حرارتی و مکانیکی یکی از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی به‌عنوان پایه می‌باشد. آلومینا دارای ۲ فاز اصلی گاما (γ) و آلفا (α) می‌باشد. آلفا آلومینا در شکل ظاهری به‌صورت یک پودر سفید رنگ می‌باشد که مساحت سطح ویژه آن بسیار کم ($۵-۱۰\ m^2.g^{-1}$) است. این ماده مقاومت دمایی بالایی دارد ولی عموماً فعالیت کاتالیستی خاصی از خود نشان نمی‌دهد؛ در مقابل گاما آلومینا خصوصیات کاملاً متفاوتی دارد. گاما آلومینا، اولین فاز بلوری آلومینا است که درصد خلوص بسیار بالایی دارد و با پراکندگی عالی و مساحت سطح بالا ($۱۶۰-۳۰۰\ m^2.g^{-1}$)، علاوه‌بر مقاومت مناسب در برابر حرارت، فعالیت مناسبی به‌عنوان کاتالیست نیز دارد [۱۱ و ۱۲]. روش‌های متفاوتی برای سنتز کاتالیست‌ها وجود دارد که از آن جمله می‌توان به‌روش همرسوبی، تلقیح (اشباع)، سل-ژل، هیدرو (سلو) ترمال[1] و غیره اشاره کرد [۱۵-۱۳]. در تمامی این روش‌ها عموما کاتالیست‌ها به‌صورت پودری سنتز می‌شود ولی استفاده آنها به‌صورت پودر امکان‌پذیر نمی‌باشد زیرا این ذرات با سایز کوچک مشکلات زیادی مانند افت فشار بالا، انتقال جرم و حرارت ضعیف، مشکلات عملیاتی‌کردن به‌دلیل وزن نامناسب مخصوصاً هنگام سیالیت و جداسازی را افزایش می‌دهند. همچنین امکان خطرات بهداشتی به‌دلیل استنشاق ذرات وجود دارد. بنابراین، ساخت کاتالیست با اندازه ماکروسکوپیک (در ابعاد میلیمتری) می‌تواند برای کاربردهای صنعتی مفید باشد [۱۶]. کاتالیست‌ها به‌طورمعمول در شکل‌های مختلف چون کروی (گرانول)، قرص، حلقه و شکل‌های چند وجهی متقارن و نامتقارن تولید می‌شوند [۱۷ و ۱۸]. کاتالیست‌های کروی می‌توانند سایش کاتالیست در محیط واکنش را به حداقل برسانند که سبب افزایش عمر کاتالیست می‌شود [۱۹]. به‌منظور تولید کاتالیست‌های گرانولی دو حالت عمومی وجود دارد که شامل استفاده از پیوند دهنده‌ها بعد از مرحله سنتز پودر (گرانول سازی ثانویه) و یا تولید مستقیم با شکل گرانول می‌باشد. در روش گرانول‌سازی ثانویه از روش‌های مکانیکی [۲۰]، شکل‌دهی با خشک کن افشانه‌ای [۲۱ و ۲۲] و شکل‌دهی توسط فاز مایع می‌توان استفاده کرد [۲۳]. در روش مکانیکی کنترل اندازه گرانول‌ها سخت می‌باشد [۲۴ و ۲۵].

1. Hydro (Solvo) Thermal

و در روش خشک کن افشانه‌ای نیز اندازه گرانول‌ها کمتر از mm ۰/۱ می‌باشد. در روش شکل‌دهی توسط فاز مایع که علاوه‌بر روش ثانویه گرانول‌سازی، جز روش‌های درجا تولید گرانول از ژل مواد اولیه می‌باشد، از فرو افتادن محلول اولیه در روغن ایجاد می‌شود. تنش سطحی لایه روغن سبب ایجاد ساختار کروی می‌شود. در این روش مواد اولیه درون یک روغن با دمای C° ۱۰۰-۹۰ فرو افتاده و پس از حدود min ۱۰ هم خوردن در این مخلوط توسط آمونیاک یا هیدروکربن موجود در خود ماده اولیه سفت می‌شوند [۲۶]. اگرچه این روش کابرد فراوانی دارد، ولی مشکل این روش احتمال تخریب ساختار گرانول‌ها در روغن داغ می‌باشد [۲۷]. پیشنهادهایی برای اصلاح این روش به‌منظور تولید گرانول‌های یکسان شده است. اسلام و همکاران [۲۸] پیشنهاد دادند که استفاده از ستون روغن (پارافین) می‌تواند یک جایگزین مناسب به‌جای ظروف روغنی باشد. آن‌ها محلول اولیه که از بوهمیت به‌عنوان ماده اولیه استفاده کردند را درون یک ستون پارافین چکاندند تا ساختار کروی به‌کمک روغن تشکیل شود و سپس از طریق تبادل یونی درون آمونیاک (مشابه روش شکل‌دهی در مایع) ساختار سفت ایجاد می‌گردد. در نهایت با کلسینه کردن توانستند ساختارهای میلیمتری کاتالیست را ایجاد نمایند. آن‌ها همچنین ارتفاع مورد نیاز لایه روغن را نیز مورد بررسی قرار دادند و ارتفاع cm ۱۰ را بهترین فاصله برای دستیابی به قطره مناسب اعلام کردند [۲۹ و ۳۰]. البته نتایج آنها با گزارش دیگر محققان در تناقض بوده است. یاداو و باتاچاریا [۳۱] بیان داشتند که ارتفاع لایه پارافین باید حدود cm ۲۵ باشد تا ساختار کروی به‌طور مناسب تشکیل شود. بلکر و دهوبل [۲۶] با روش چکاندن ژل ماده اولیه درون محلول پارافین و آمونیاک، گرانول‌های آلومینا با اندازه حدود mm ۳ را سنتز کردند. آن‌ها از نشاسته به‌عنوان سورفکتنت و از محلول ۱۰٪ آمونیاک استفاده کردند، ولی بهینه‌سازی در فرآیند سنتز انجام ندادند. شبانی و همکاران [۳۲] به بررسی سنتز گاما آلومینا خالص و تقویت شده با عناصر دیگر به روش چکاندن در روغن پرداختند. آن‌ها تنها دمای کلسیناسیون را مورد ارزیابی قرار دادند و بیان داشتند که دمای C° ۷۵۰ برای دست‌یابی به مساحت سطح بالاتر و فاز گاما آلومینا مناسب می‌باشد. حتی با تغییر روش خشک کردن نهایی می‌توان به آئروژل‌های پایداری دست یافت. یو و همکاران [۳۳] دانه‌های آئروژل گاما و آلفا آلومینا را به‌روش چکاندن ژل محلول پیش ماده آلومینا درون لایه پارافین و آمونیاک و خشک کردن تحت فرایند اتانول فوق بحرانی سنتز کردند. ولی کمبود یک بررسی یکپارچه برای دسترسی به یک نتیجه‌گیری کامل احساس می شود و عوامل دیگری مانند سرعت رشد دمای کلسیناسیون هم وجود دارد که می‌توانند مورد بررسی قرار گیرد. به‌علاوه اطلاعات کافی در مورد ساختار گرانول‌ها با تغییر هر یک از متغیرها از نظر ابعاد، قطر و میزان کروی بودن وجود ندارد و بیشتر برروی خصوصیات شیمیایی و آنالیز مشخصات گرانول‌ها صحبت شده است. لذا در این پژوهش از روش چکاندن ژل در ستون روغن (پارافین) برای تولید گرانول‌های آلومینا استفاده شد و تأثیر عوامل متعدد چون دما و ارتفاع لایه پارافین، غلظت محلول آمونیاک در مرحله تبادل یونی برای سفت شدن گرانول‌ها و نرخ دمایی در مرحله کلسیناسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌های سنتز شده توسط عکس‌برداری به‌صورت ظاهری بررسی شد و در انتها ساختار گرانول‌های بهینه توسط عکس‌برداری توسط میکروسکوپ مجهز و استفاده از نرم‌افزار آنالیز عکس مورد ارزیابی دقیق قرار گرفتند. در انتها خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آلومینا بررسی شد.

مواد و روش‌ها

سنتز گاما آلومینا گرانولی

گاما آلومینا (γ-Al_2O_3) با ساختار کروی با استفاده از روش سل-ژل و گرانول‌سازی در لایه روغن و آمونیاک تهیه شد [۱۹ و ۲۹].

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۱۳۸-۱۲۷

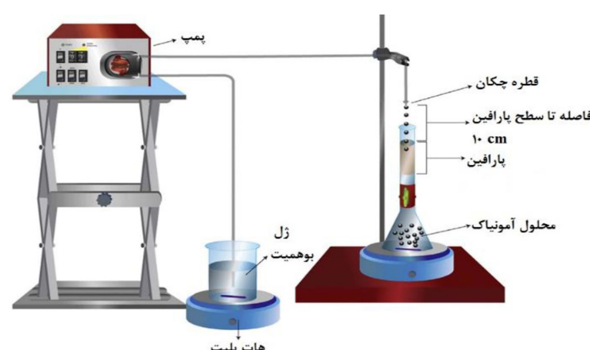
مقدار g ۳۰۰ پودر بوهمیت تهیه شده از شرکت تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور (آذرشهر، ایران) در mL ۱۰۰۰ آب مقطر به‌مدت min ۳ تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. محلول حاصل روی هات پلیت با دمای ˚C ۷۵ با سرعت rpm ۴۰۰ هم‌زده شد و برای تنظیم pH=1 مقداری اسید هیدروکلریک M ۲ به آن اضافه شد تا ترکیب ژل مانندی حاصل گردد. ژل تولیدی با سرعت $mL.min^{-1}$ ۰/۵، داخل ستون مایعی حاوی روغن پارافین در لایه بالایی و محلول آمونیاک در لایه پایینی پمپ شد. نمایی از روش تولید گرانول آلومینا از طریق چکیدن در محلول روغنی (پارافین) در شکل ۱ نشان داده شده است. بعد از یک h قرار گرفتن گرانول‌ها در محلول آمونیاک، گرانول‌ها از محلول به کمک کاغذ صافی جدا شده و یک مرتبه با اتانول و یک مرتبه با آب مقطر به‌خوبی شستشو داده شدند تا لایه روغنی و آمونیاک به‌طور کامل از روی سطح و داخل حفرات حذف شوند و برای h ۲۴ در دمای اتاق (˚C ۲۵) قرار گرفتند تا خشک شوند. گرانول‌های خشک شده سپس درون کوره قرار داده شد تا برای h ۳ در دمای ˚C ۷۰۰ کلسینه شوند. به‌منظور دست‌یابی به گاما آلومینا به‌عنوان یک پایه مناسب با بهترین ساختار و خصوصیات، شرایط عملیاتی تغییر و مورد بررسی قرار گرفت. دمای پارافین (˚C ۲۵ و ˚C ۶۰)، ارتفاع ستون پارافین (cm ۱۵ و cm ۳۰) و غلظت محلول آمونیاک (۶۵٪ و ۱۰٪) به‌عنوان متغیرهای تأثیرگذار بر اندازه و شکل گرانول‌های تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سرعت تغییرات دما در مرحله کلسیناسیون ($^{\circ}C.min^{-1}$ ۱، ۳/۵، ۵ و ۸) نیز به‌عنوان یک عامل تأثیرگذار ارزیابی شد.

تعیین مشخصات

آنالیز شکل و اندازه دانه‌های گرانول آلومینا توسط آنالیز عکس‌های دیجیتال توسط دوربین عکاسی انجام شد. همچنین به‌منظور آنالیز دقیق گرانول کروی آلومینا سنتز شده از میکروسکوپ استریوزوم Meiji Techno EMZ-5 ساخت ژاپن استفاده شد. همچنین از نرم‌افزار ImageJ برای آنالیز دقیق‌تر عکس‌ها استفاده شد [۳۴]. به‌منظور ارزیابی میزان کروی بودن گرانول‌های تولیدی از ضریب کروی بودن[1] استفاده شد که هر چه مقدار آن به صفر نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده این است که کرویت گرانول بالاتر می‌باشد و اعداد بزرگتر نشان‌دهنده دور بودن از حالت کروی می‌باشد. ضریب کروی بودن از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۱۶ و ۳۵]:

$$SF = \frac{D_{max} - D_{per}}{D_{max} + D_{per}} \quad (1)$$

که SF ضریب کروی بودن، D_{max} بزرگترین قطر عبوری از مرکز گرانول و D_{per} قطر عمود بر قطر D_{max} می‌باشد که از مرکز گرانول می‌گذرد.



شکل ۱ شماتیکی برای روند تولید گاما آلومینا گرانولی [۳۰]

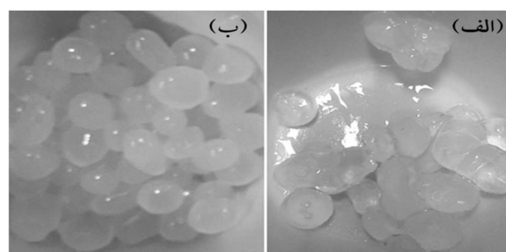
1. Sphericity Factor (SF)

تعیین ساختار و مورفولوژی گرانول‌های آلومینا تولیدی به‌وسیله آنالیزهای پراش اشعه ایکس[1]، طیف سنج مادون قرمز[2] و مساحت سطح به‌روش BET-BJH ارزیابی شد. آنالیز XRD توسط دستگاه UNISANTIS/XMP 300 با تابش اشعه Cu با دامنه ۱/۵۴۰۶ Å در بازه °۹۰ - ۱۰ انجام شد. نمونه نهایی به‌وسیله تکنیک استاندارد KBR برای آنالیز FTIR آماده شد و توسط دستگاه Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 در بازه cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ بررسی شد. آنالیز مساحت سطح، حجم حفرات و قطر حفرات توسط دستگاه BET-201A ساخت شرکت Cornell Industry Research Park از آمریکا صورت گرفت.

نتایج و بحث

تأثیر دمای پارافین

تأثیر دمای پارافین بر نحوه تشکیل گرانول‌های گاما آلومینا مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۲ آلومینا گرانولی سنتز شده در دمای لایه پارافین الف) ۲۵ °C و ب) ۶۰ °C

زمانی‌که دمای پارافین ۲۵ °C قرار داده شد، به‌دلیل نیروی هم‌چسبی بین مولکول‌های پارافین و کشش سطحی بالای پارافین در فصل مشترک پارافین و آمونیاک، گرانول‌ها به‌دلیل وزن پایین توانایی غلبه بر این کشش سطحی را نداشته و از فصل مشترک عبور نمی‌کنند. لذا وارد لایه آمونیاک نشده و در فصل مشترک برروی هم انباشته می‌شوند. انباشته شدن در فصل مشترک چند مشکل را به‌همراه خواهد داشت که از آن جمله به چسبیدن دانه‌های گرانولی به هم و ضربه زدن گرانول‌ها برروی یکدیگر می‌توان اشاره کرد. این عوامل سبب می‌شود تا بعد از چسبیدن چند دانه ژل گرانول به هم، وزن آن‌ها افزایش یافته و مجموعه‌ای از گرانول‌های به‌هم چسبیده بر کشش سطحی غلبه کرده و وارد لایه آمونیاک شوند. اما به‌دلیل تأثیرات نامطلوب برخورد گرانول‌ها، حالت کروی آن‌ها از بین رفته و کلوخه‌ای شوند.

همان‌طور که می‌دانیم افزایش دما، سبب افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های مایع می‌شود و در نتیجه مولکول‌ها با نیروی جاذبه کمتری به داخل مایع کشیده می‌شود. درنتیجه افزایش دمای پارافین به ۶۰ °C باعث شد تا نیروهای هم‌چسبی و کشش سطحی در فصل مشترک کاهش یافته و گرانول‌های تشکیل شده پس از عبور از پارافین، به‌راحتی از فصل مشترک عبور کرده و وارد لایه آمونیاک شوند [۳۶]. در نتیجه گرانول‌های منظم‌تر و با ساختار مناسب‌تر حاصل شد (شکل ۲- ب). اگرچه سنتز گاما آلومینا به این روش در دمای لایه روغن بالاتر (حدود ۸۰ °C) نیز انجام شده است ولی نتایج حاصل از برخی پژوهش‌ها نشان داده است که تفاوت دمایی زیاد بین لایه روغن و لایه آمونیاک تأثیر منفی بر ساختار گرانول‌های تولیدی می‌گذارد [۳۱]. البته افزایش دما سبب کاهش ویسکوزیته لایه پارافین نیز می‌گردد که به‌دلیل کاهش مقاومت در برابر حرکت گرانول‌ها، سبب افزایش سرعت تهنشینی آن‌ها می‌گردد. این می‌تواند یک عامل منفی در تشکیل ساختار کروی باشد، زیرا مدت زمان عبور دانه‌های ژل از لایه پارافین یک عامل مهم در ایجاد ساختار گرانولی می‌باشد. زمان عبور گرانول‌ها را می‌توان با تنظیم ارتفاع لایه پارافینی به‌حد مناسب رساند و بر مشکل کاهش ویسکوزیته غلبه کرد که در بخش بعد مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

1. X-ray Powder Diffraction (XRD)
2. Fourier Transform Infra-red

ارتفاع پارافین

نحوه شکل‌گیری گرانول‌های آلومینا در حین عبور از دو لایه پارافین و آمونیاک به‌صورت زیر انجام می‌شود [۲۷]:

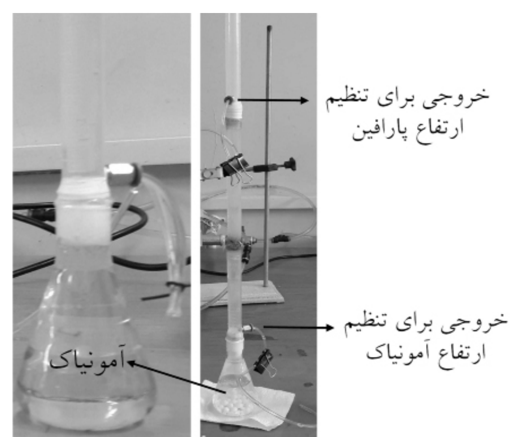
(۱) پارافین به‌دلیل نیروی کشش سطحی خود سبب می‌شود تا ژل مواد اولیه به محض ورود به‌سمت پایدارترین ساختار فشاری خود یعنی کروی متمایل شوند.

(۲) آمونیاک با تبادل یونی با اسید هیدروکلریک درون ساختار ژل، سبب پایداری هر چه بیشتر آن می‌گردد.

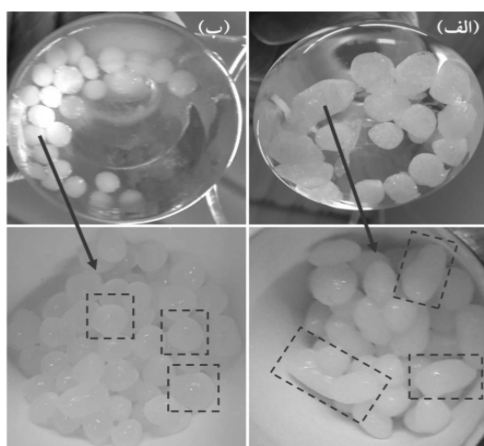
در نتیجه خصوصیات هر یک از این لایه‌ها بر ساختار نهایی گرانول‌ها بسیار مؤثر است که نمایی از سیستم تولید در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است با استفاده از خروجی‌های موجود ارتفاع هر یک از لایه‌های مایع تنظیم می‌شود. با توجه به اینکه میزان حضور ژل آلومینا اولیه در هر یک از لایه‌ها تأثیرات خاص خود را بر ساختار می‌گذارند، تأثیر ارتفاع لایه پارافین بر شکل ظاهری آلومینا مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. درحالتی‌که ارتفاع پارافین ۱۵ cm می‌باشد، ژل تزریقی فرصت کافی برای پیدا کردن ساختار کروی را نداشته و از محلول پارافین عبور می‌کند و وارد آمونیاک می‌شود. همچنین همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، به‌دلیل دمای بالای لایه پارافین (۶۵ °C) و کاهش ویسکوزیته سرعت سقوط بیشتر شده است. در نتیجه ساختار کامل کروی شکل نگرفت و به‌دلیل وجود گوشه‌های تیز و یا ساختار بیضوی، احتمال تماس و چسبیدن آن‌ها افزایش یافته و ساختارهای نامتعارفی را سبب شده است. با افزایش طول مسیر سقوط ژل‌های گرانولی اولیه در لایه پارافین، فرصت کافی برای تأثیر اثرات کششی فراهم شده و ساختار کروی شکل مناسب شکل می‌گیرد (شکل ۴- ب). نتایج حاصل با پژوهش یاداو و باتاچاریا [۳۱] که ارتفاع مناسب لایه پارافین را ۲۵ cm بیان کردند، مطابقت مناسبی دارد.

غلظت آمونیاک

آمونیاک با غلظت مشخص برای زمان پیرسازی گرانول‌ها پس از عبور از لایه پارافین استفاده می‌شود. میزان غلظت محلول آمونیاک می‌تواند بر ساختار ظاهری گرانول‌ها بسیار تأثیرگذار باشد. همان‌طور که قبلا توضیح داده شد، آمونیاک نقش تبادل‌کننده یونی با اسید موجود در ژل دارد که سبب ایجاد پایداری بیشتر ساختار گرانول می‌شود. عبداله و همکاران [۳۷] به بررسی متغیرهای موثر بر مساحت سطح گرانول‌های آلومینا سنتز شده به‌روش چکاندن در روغن پرداختند و بیان داشتند که غلظت محلول آمونیاک یکی از عوامل بسیار تأثیرگذار بر خصوصیات گرانول‌های گاما آلومینا است.

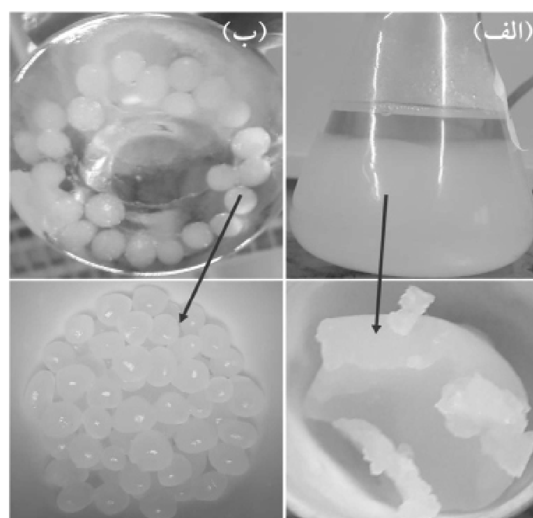


شکل ۳ نمایی از سیستم تولید آلومینا گرانولی برای تنظیم ارتفاع پارافین و آمونیاک



شکل ۴ آلومینا گرانولی سنتز شده با ارتفاع پارافین الف) ۱۵ cm و ب) ۳۰ cm

البته آن‌ها غلظت آمونیاک را در بازه wt.% ۵-۱ بررسی کردند که غلظت بالاتر سبب افزایش مساحت سطح شد ولی اطلاعاتی در مورد درصدهای بالاتر گزارش نکردند. لذا بررسی درصد غلظت محلول آمونیاک در غلظت‌های بالاتر (۶۵٪ و ۱۰٪) انجام شد که نتایج حاصل بر شکل گرانول نهایی در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵ آلومینا گرانولی سنتز شده در محلول آمونیاک با غلظت الف) ۶۵٪ و ب) ۱۰٪

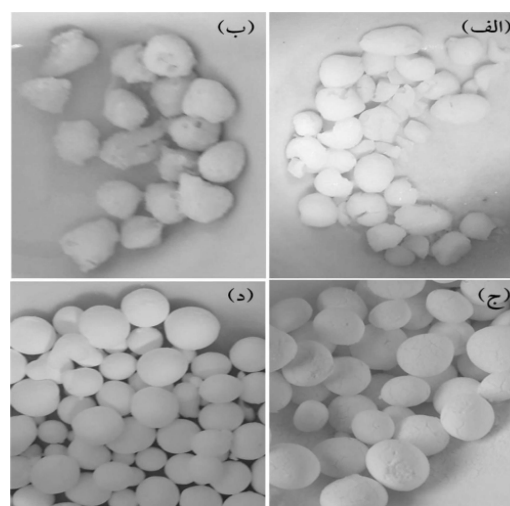
دانه‌های ژل آلومینا بعد از ورود به درون آمونیاک، حدود ۱ h برای تبادل یونی باقی می‌مانند. البته شایان ذکر است که مقداری تفاوت زمانی بین خروج اولین دانه ژل و آخرین آن از نازل وجود دارد که از آن صرف‌نظر می‌کنیم. غلظت آمونیاک تأثیر عمده‌ای بر پایداری شکلی گرانول‌ها داشت، به گونه‌ای که در محلول غلیظ آمونیاک (۶۵٪)، به محض ورود گرانول‌ها به آمونیاک، تمام گرانول‌ها کاملا از هم پاشیده و در محلول گسترده می‌شوند. علت این امر خنثی شدن سریع اسید موجود در گرانول‌ها و نفوذ سریع آمونیاک به داخل ساختار آن‌ها می‌باشد که سبب می‌شود ساختار از هم بپاشد [۳۰]. یاداو و باتاچاریا [۳۱] نیز بیان داشتند که غلظت بیش از ۲۵٪ آمونیاک سبب متلاشی شدن نمونه‌ها می‌شود. لذا برای رفع این مشکل از محلول آبی آمونیاک ۱۰٪ استفاده گردید تا اسید موجود در گرانول‌ها به آرامی خنثی و ساختار گرانول‌ها حفظ شود. با استفاده از محلول ۱۰٪ آمونیاک به‌علت سرعت آرام‌تر در مرحله نفوذ و خنثی‌سازی اسید، گرانول‌های آلومینا توانستند ساختار خود را به‌طور مناسب‌تری حفظ کنند (شکل ۵ ب). سماک و همکاران [۳۸] نیز اخیرا بررسی را برروی متغیرهای تأثیرگذار بر ساختار گرانول الومینا انجام دادند که برای دستیابی به ساختار مناسب، از محلول آمونیاک ۱۰٪ استفاده کردند.

سرعت دمایی کلسینه کردن

کلسینه کردن عاملی بسیار مهم در شکل‌گیری ساختار بلوری در اکسیدهای فلزی است. در حین فرآیند کلسیناسیون، مولکول‌های حلال (آبی یا آلی) از درون ساختار خارج می‌شوند و پیوند بین اکسیدهای فلزی ایجاد می‌شود. همچنین عناصر غیرضروری پیش ماده مانند نیترات، آمونیاک، دی‌کسید کربن و غیره خارج می‌شوند. به‌علاوه کلسیناسیون عامل اساسی در نحوه توزیع اندازه خلل و فرج، پایداری حرارتی و شیمیایی اکسیدهای فلزی، نحوه و نوع فاز فعال می‌باشد. عموما در اکثر پژوهش‌های صورت گرفته در مورد سنتز اکسیدهای فلزی دمای کلسینه بین °C ۱۰۰۰-۵۰۰ مورد نیاز است [۱۳]. شبانی و همکاران [۳۹] برروی تقویت استحکام مکانیکی و حرارتی گاما آلومینا به‌وسیله زیرکونیوم و لانتانیم مطالعه کردند. گرانول‌های آلومینا سنتز شده در دمای °C ۱۲۰۰-۷۵۰ کلسینه شدند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که در دمای °C ۷۵۰ می‌توان به ساختار گاما آلومینا دست یافت و در دماهای بالاتر ساختار آلفا آلومینا بیشتر حاصل می‌شود. اما در تحقیقات کمی به‌سرعت (نرخ رشد) دما از دمای محیط تا دمای مطلوب اشاره شده است که علت اصلی آن این است که عموما نمونه‌ها به‌صورت پودری سنتز می‌شوند. اما به‌منظور سنتز ماده‌ای با ساختار گرانولی این یک عامل مهم می‌باشد زیرا سرعت زیاد خروج مایع

پژوهش نفت شماره ۱۳۰، مرداد و شهریور ۱۴۰۲، صفحه ۱۳۸-۱۲۷

(آب، اسید، آمونیاک) موجود در ساختار ژل تولیدی حتی ممکن است سبب تخریب شکل گرانولی شود. نرخ رشد دما در فرایند کلسیناسیون در مقادیر ۱ ˚C/min، ۳/۵ ˚C/min، ۵ ˚C/min و ۸ ˚C/min تنظیم شد که نتایج حاصل در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به‌دلیل حساس بودن ساختار کروی، در نرخ بالای افزایش دمای کلسیناسیون (شکل ۶- الف)، گرانول‌ها تخریب می‌شوند.

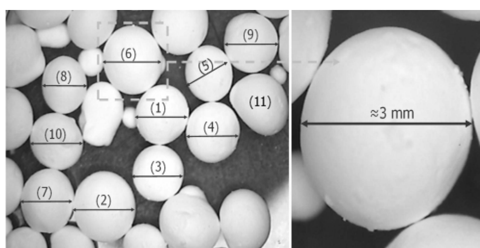


شکل ۶ آلومینا گرانولی سنتز شده در دمای ۷۰۰ ˚C با نرخ رشد دمایی الف) ۸ ˚C/min، ب) ۵ ˚C/min، ج) ۳/۵ ˚C/min و د) ۱ ˚C /min

عامل اصلی، خروج سریع آب و یا دیگر گازها از درون ساختار مزوحفرات پایه کاتالیست می‌باشد. در شکل ۶- ب مشاهده می‌شود که با کاهش سرعت دمایی (۵ ˚C/min) اگرچه تخریب و شکست گرانول‌ها کم شده است ولی خروج سریع بخار و گاز از درون ساختار، سبب مجراسازی شده و حفرات بزرگ در سطح خارجی را ایجاد کرده است. همچنین سبب تغییر شکل واضح از ساختار گرانولی می‌شود. با کاهش بیشتر نرخ رشد دما در حین کلسیناسیون (شکل ۶- ج)، تخریب ساختار گرانولی مشاهده نمی‌شود. اما چروکیدگی و ترک‌های سطحی قابل مشاهده است. همچنین شکل‌های بیضوی و یا تخم‌مرغی شکل بیشتری مشاهده می‌شود که دلیلی بر سرعت بالای خروج گازها و بخارات در درون ماده و ایجاد مجرا برای خروج گازها می‌باشد. در شکل ۶- ج سرعت دمایی به ۱ ˚C/min کاهش یافت که مشاهده می‌شود، شکل گرانولی بدون چروکیدگی سطحی و با کمترین ساختار غیرکروی ایجاد شده است. بنابر مطالعات صورت گرفته، در هیچ پژوهشی تأثیر این عامل مورد بررسی قرار نگرفته است و حتی در روش سنتز نیز به آن اشاره نشده است، تنها شبانی و همکاران اشاره داشتند که از نرخ رشد دمایی ۲ ˚C/min برای کلسیناسیون گرانول‌های تولید شده استفاده کردند که کاملا در بازه مناسب برای سنتز گرانول بوده و با یافته‌های پژوهش حاضر مطابقت دارد [۳۲ و ۳۹].

ارزیابی قطر و کروی بودن گرانول‌ها

به‌منظور بررسی دقیق قطر ذرات و کروی بودن آنها از میکروسکوپ استریوزوم استفاده شد و عکس دیجیتال برخی گرانول‌ها که کاملا به‌صورت تصادفی انتخاب شدند، مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود، آلومینا سنتز شده دارای ساختار کروی شکل هستند و البته تعداد کمی شکل‌های غیرکروی نیز مشاهده می‌شود که می‌تواند حاصل از تشکیل قطره نامناسب هنگام فرود ژل به درون لایه پارافین و یا تفاوت زمانی بین دانه‌های کروی در هنگام تبادل یونی در محلول آمونیاک، قبلا توضیح داده شد، باشد. ولی به‌طور کلی اکثریت دانه‌ها به‌طور ظاهری دارای ساختار کروی هستند.



شکل ۷ عکس دیجیتالی از آلومینا گرانولی سنتز شده به‌روش چکیدن در لایه پارافین- آمونیک

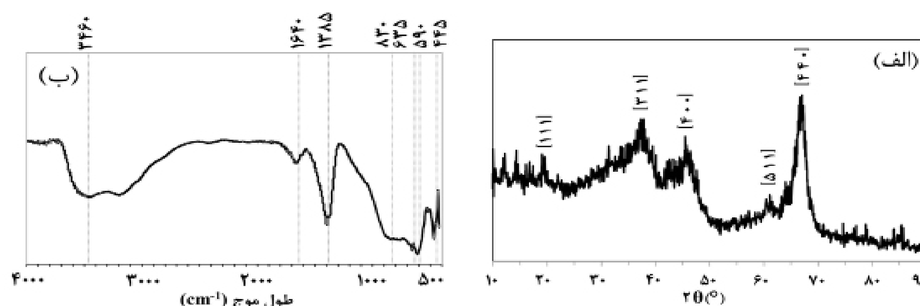
با استفاده از نرم‌افزار آنالیز عکس، اندازه گرانول‌های آلومینا و ضریب کروی بودن نیز مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج در جدول ۱ لیست شده است. با توجه به شکل ۷ شماره‌گذاری صورت پذیرفته گرانول‌ها با جدول ۱ مطابقت دارد. گرانول‌های گاما آلومینا سنتز شده دارای قطر حدود ۳ mm می‌باشند که قطر آنها بین ۲/۵-۳/۶ nm می‌باشند. در ضمن حداکثر و حداقل تفاوت بین قطر بیشینه و کمینه به‌ترتیب ۰/۳۵ mm و ۰/۰۵ mm است. اندازه‌گیری ضریب کروی بودن برای ۱۰ گرانول انتخاب شده نشان می‌دهد که ضریب کروی بودن بین ۰/۰۰۸۱۶-۰/۰۶۴۹۴ است. اسلام و همکاران [۳۰] اشاره کردند که ضریب کروی بودن کمتر از ۰/۰۵ نشاندهنده کروی بودن است که از میان ۱۰ گوی انتخاب شده، ۹ مورد دارای معیار کروی بودن مناسبی هستند. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که گرانول‌ها دارای ساختار کروی مناسبی هستند و روش مورد استفاده برای سنتز کاتالیست‌های یک شکل در اندازه‌های یکسان بسیار مناسب است. اگرچه گوی شماره ۸ دارای ضریب کروی بودن بزرگتر از ۰/۰۵ است، ولی عدد آن بسیار بزرگ نمی‌باشد (۰/۰۶۴۹۴)، به‌طوری‌که از شکل ظاهری آن تفاوت بالای کروی بودن مشاهده نمی‌شود. البته این نکته حائز اهمیت است که برای گرانول شماره ۱۱، ضریب کروی بودن ۰/۲۷۲ می‌باشد که نشان‌دهنده ساختار غیرکروی است که از شکل ظاهری آن نیز قابل تشخیص است. با توجه به اینکه گرانول‌های میلی‌متری به‌راحتی قابل رویت با چشم غیرمصلح هستند، تخمین اندازه آن‌ها بسیار آسان و با ابزار ساده امکان‌پذیر است، لذا جداسازی این ترکیبات از مخلوط واکنش‌های شیمیایی بسیار راحت و اقتصادی است و باعث صرفه‌جویی قابل‌توجهی در زمینه انرژی و سرمایه‌گذاری اولیه می‌گردد.

بررسی خصوصیات ساختاری

پس از دستیابی به نمونه گرانولی مناسب پس از بهینه‌سازی شرایط تولید، آنالیز ساختاری نمونه نهایی انجام شد. نتایج آنالیز XRD در شکل ۸- الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، آلومینا تولیدی دارای ساختار گاما می‌باشد که با داده‌های JCPDS شماره ۰۴۲۵-۰۱۰ مطابقت دارد [۴۰، ۴۱]. پیک‌های عمده مربوط به γ-Al_2O_3 در زوایای °۱۹/۵، °۳۷/۶، °۴۵/۸، °۶۰/۹ و °۶۷ مشاهده می‌شود که به‌ترتیب به صفحات بلوری [۱ ۱ ۱]، [۱ ۳ ۱]، [۴ ۰ ۰]، [۵ ۱ ۱] و [۴ ۴ ۰] مرتبط می‌باشد [۱۲]. نتایج آنالیز FTIR به‌منظور بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده در شکل ۸- ب ارائه شده است.

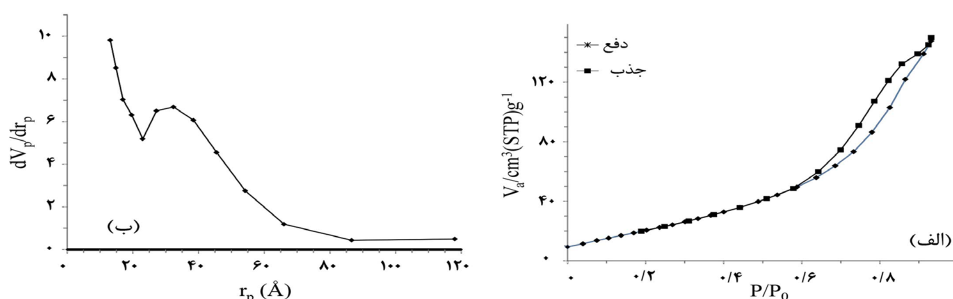
جدول ۱ قطر پایه کاتالیست آلومینا گرانولی و ضریب کروی بودن آنها

شماره گرانول	قطر بیشینه (mm)	قطر کمینه (mm)	تفاوت قطر	ضریب کروی بودن
۱	۳/۱	۲/۸۸	۰/۲۲	۰/۰۳۶۷۹
۲	۳/۵۸	۳/۴۹	۰/۰۹	۰/۰۱۲۷۳
۳	۲/۹	۲/۸۴	۰/۰۶	۰/۰۱۰۴۵
۴	۳/۰۹	۳/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۰۸۱۶
۵	۲/۸۳	۲/۶۳	۰/۲۰	۰/۰۳۶۶۳
۶	۳/۴۵	۳/۳۸	۰/۰۷	۰/۰۱۰۲۵
۷	۳/۲۹	۲/۹۸	۰/۳۱	۰/۰۴۹۴۴
۸	۲/۸۷	۲/۵۲	۰/۳۵	۰/۰۶۴۹۴
۹	۳/۰۹	۳/۰۱	۰/۰۸	۰/۰۱۳۱۱
۱۰	۳/۰۷	۲/۷۹	۰/۲۸	۰/۰۴۷۷۸



شکل ۸ نمودار الف) پراش اشعه ایکس (XRD) و ب) طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) ساختار گاما آلومینا گرانولی

با توجه به شکل پیک در بازه cm^{-1} ۳۵۰۰-۳۲۰۰ و همچنین در cm^{-1} ۱۶۴۰ به‌ترتیب مربوط به پیوندهای کششی و خمشی گروه‌های O–H است [۴۲]. این گروه‌ها مربوط به جذب رطوبت هوا برروی سطح آلومینا می‌باشد. پیک در cm^{-1} ۱۳۸۵ مربوط به پیوندهای گروه OH با یون‌های فلزی است که در گاما آلومینا نشان‌دهنده ارتعاشات Al–O–H است [۴۳]. ارتعاشات کششی مربوطه به پیوندهای Al–O–Al مربوط به ارتعاشات هشت وجهی AlO_6 در بازه cm^{-1} ۶۵۰-۵۰۰ و ارتعاشات چهار وجهی AlO_4 در بازه cm^{-1} ۸۵۰-۶۵۰ مشاهده می‌شود [۴۴ و ۴۵]. پیوند در cm^{-1} ۴۴۵ نیز مربوط به ارتعاشات Al–O–Al است. آنالیز BET به‌منظور بررسی مساحت سطح، حجم حفرات و میانگین قطر حفرات نمونه گرانولی گاما آلومینا انجام شد. نتایج نشان داد که مساحت سطح نمونه $m^2.g^{-1}$ ۷۹/۸ می‌باشد که مساحت مناسبی برای استفاده به‌عنوان پایه کاتالیست است. همچنین حجم حفرات و میانگین قطر حفرات به‌ترتیب $cc.g^{-1}$ ۰/۴۰۷ و ۴/۲ nm می‌باشد. نمودار جذب و دفع گاز نیتروژن و همچنین توزیع اندازه حفرات نمونه گاما آلومینا در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که از منحنی‌های ایزوترم نیتروژن مشخص است، نمونه از نوع چهار (IV) در طبقه بندی آیوپاک[1] در دسته‌بندی نمونه‌های مزوحفره قرار می‌گیرد. همچنین ساختار ایزوترم[2] بیانگر نوع H1 است که نشان‌دهنده حفرات استوانه‌ای شکل هستند [۴۶ و ۴۷]. توزیع حفرات گاما آلومینا گرانولی که در شکل ۹- ب نمایش داده شده است، نشان می‌دهد که ماده از نوع مزوحفره با توزیع اندازه ذرات بین ۲-۱۰۰ nm می‌باشد. حفرات ۲-۸۰ nm بیشترین حجم را به‌خود اختصاص داده‌اند که نشان می دهد گاما الومینا تولیدی می‌تواند به‌عنوان یک پایه مناسب برای تولید کاتالیست با بارگذاری فازهای فعال مورد نظر مورد استفاده قرار گیرد [۴۸].



شکل ۹ نمودارهای الف) جذب و دفع گاز نیتروژن و ب) توزیع اندازه حفرات ساختار گاما آلومینا گرانولی

1. IUPAC
2. Hysteresis
3. Cylindrical Pore Channels

نتیجه‌گیری

در ایــن پژوهــش γ-Al_2O_3 بــا ســاختار گرانولــی و بــا اســتفاده از روش گرانول‌ســازی در روغــن ســنتز شــد. بــا توجــه بــه اینکــه همگــن بــودن گرانول‌هــای تشــکیل شــده و همچنیــن ابعــاد کــروی یکســان می‌توانــد عاملــی تأثیرگــذار بــر کارایــی و پسافراوری کاتالیست‌ها باشــد، متغیرهــای تأثیرگــذار در ســنتز گرانول‌هــا مــورد بررســی قــرار گرفــت. روش ســاخت گرانول‌هــا متشــکل از چکیــدن قطــره‌ای ژل مــواد اولیــه دارای آلومینــا درون ســتونی از پارافیــن و ســپس تبــادل یونــی درون محلــول آمونیــاک اســت کــه در انتهــا در دمــای ۷۰۰ °C کلســینه می‌شــوند. از ایــن رو متغیرهــای دمــای پارافیــن، ارتفــاع ســتون پارافیــن، غلظــت محلــول آمونیــاک و نــرخ رشــد دمــا تــا رســیدن بــه دمــای کلســیناســیون بهینــه شــد. نتایــج نشــان داد کــه ســاختار کــروی یکســان تحــت شــرایط دمــای پارافیــن ۶۰ °C، ارتفــاع ســتون پارافیــن ۳۰ cm، غلظــت محلــول آمونیــاک ۱۰٪ و نــرخ رشــد دمایــی ۱ °C/min حاصــل می‌شــود. گرانول‌هــای ســنتز شــده دارای میانگیــن انــدازه ذرات ۳ mm می‌باشــد کــه بزرگتریــن مقــدار ضریــب کــروی بــودن ۰/۰۶۴۹۴ اســت کــه نشــان می‌دهــد، گرانول‌هــای گامــا آلومینــا ســنتز شــده دارای ســاختارهای کــروی مناســبی هســتند. بــا توجــه بــه اینکــه فرم‌دهــی کاتالیســت‌های پــودری یکــی از مشــکلات اساســی صنعــت می‌باشــد کــه ســبب شــده تــا مســیرهای شــکل‌دهی در صنعــت گســترش یابنــد، ارائــه ایــن روش می‌توانــد بــرای تولیــد یــک مرحلــه اکســیدهای فلــزی بــا ســاختار گرانولــی بســیار حائــز اهمیــت باشــد. البتــه کاربــرد ایــن ســاختار در فرآیندهــای شــیمیایی از نظــر پایــداری حرارتــی و مکانیکــی بســیار حائــز اهمیــت اســت کــه در تحقیقــات بعــدی مــورد بررســی قــرار می‌گیــرد.

مراجع

[۱]. تاجدینــی، پ. ولــی‌زاده، ک.، خبــازاده، م. و طهماســبی، م. (۱۳۹۱). اثــر انــدازه، شــکل ذره و انــدازه حفــره بــروی ســطح ویــژه نانــو ذرات کاتالیســتی و بــازار جهانــی نانــو کاتالیســت, اولیــن کنفرانــس بیــن المللــی نفــت، گاز، پتروشــیمی و نیروگاهــی, تهــران، doi: ICOGPP01_687.

[2]. Andersson, A., Holmberg, J., & Häggblad, R. (2016). Process Improvements in Methanol Oxidation to Formaldehyde: Application and Catalyst Development, Topics in Catalysis, 59(17). 1589-1599.

[3]. Yüzbasi, N. S., Krawczyk, P. A., Domagała, K. W., Englert, A., Burkhardt, M., Stuer, M., & Graule, T. (2022). Removal of MS2 and fr bacteriophages using $MgAl_2O_4$-Modified, Al_2O_3-stabilized porous ceramic granules for drinking water treatment, Membranes, 12(5). 471, doi.org/10.3390/membranes12050471.

[4]. Ferreira, S., Verstraete, J. J., Jolimaitre, E., Leinekugel-le-Cocq, D., & Jallut, C. (2023). Modelling textural and mass transfer properties for gamma-alumina catalysts using randomly generated pore networks, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 101, 2: 1068-1082, doi.org/10.1002/cjce.24396.

[۵]. زارع‌زاده مهریــزی، م. و رحیمــی، ا. (۲۰۱۷). مــروری بــر فرآینــد گوگردزدایــی هیدروژنــی بــا اســتفاده از کاتالیزورهای کبالت و مولیبــدن بــر پایه آلومینا، نشــریه علمــی فرآینــد نــو، ۱۲(۵۹). ۱۸۵-۱۷۶، doi: 20.1001.1.17356466.1396.12.59.13.4.

[۶]. اوجــی، م.، تقــی‌زاده سروســتانی، م. بهنــود، م. و اســفندیاری بیــات، ع. (۲۰۲۲). اندازه‌گیــری آزمایشــگاهی خــواص فــوم آبــی پایــدار شــده توســط نانــوذره اصــلاح شــده ســیلیکا بــا ســورفکتانت، پژوهــش نفــت، ۳۲(۳). ۱۱۱-۹۸.

[۷]. زنــدی، ا.، اکبــری ســنه، ر. و رحمانــی چیانــه، ف. (۲۰۲۲). تأثیــر زئولیــت طبیعــی کلینوپتیلولیــت بــر خــواص و عملکــرد فتوکاتالیســتی نیمه‌رســانای BiOI در تخریــب نــوری پســاب رنگــی، پژوهــش نفــت، ۳۲(۳). ۶۵-۴۸.

[۸]. احمدپــور، س.، یاری‌پــور، ف. و خراشــه، ف. (۲۰۱۸). تاثیــر افزایــش مزوحفره‌هــا بــر فعالیــت زئولیــت HZSM-5 بــا نســبت ســیلیس بــه آلومینیــوم بــالا در فرآینــد تبدیــل متانــول بــه الفین‌هــا، پژوهــش نفــت، ۲۸(۲). ۹۲-۷۹.

[۹]. اکبــری ســنه، ر.، رحمانــی، ف.، مــرادی، غ.، شــریف‌نیا، ش. (۲۰۲۰). تثبیــت نانــوذرات TiO_2 برروی آلومیناســیلیکات طبیعــی فــرآوری شــده جهــت تولیــد هیــدروژن: ارزیابــی اثــر فــرآوری شــیمیایی پایــه و شــرایط عملیاتــی فرآینــد، پژوهــش نفــت، ۳۰(۲). ۳۰-۱۴.

[۱۰]. طلعتی، آ.، حقیقی، م. و رحمانی، ف. (۲۰۱۸). تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی اکسید کربن روی نانوکاتالیست $Cr-K/TiO_2-ZrO_2$ سنتزی به روش‌های رسوبی و تلقیح، پژوهش نفت، ۲۶(۶). ۱۸۷-۱۷۴.
[11]. Tzaneva, B. R., Naydenov, A. I., Todorova, S. Z., Videkov, V. H., Milusheva, V. S., & Stefanov, P. K. (2016). Cobalt electrodeposition in nanoporous anodic aluminium oxide for application as catalyst for methane combustion, Electrochimica Acta, 191, 192-199, doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.063.
[۱۲]. پرنی، م.ح.، سالم، ش.، سالم، ا. و سپهری، س. (۲۰۱۸). استفاده از امواج مافوق صوت و میکروویو برای سنتز گاما آلومینا به‌روش احتراقی، نشریه علمی فرآیند نو، ۱۳(۶۱). ۶۵-۷۵، doi: 20.1001.1.17356466.1397.13.61.5.7.
[۱۳]. رحمانی وحید، ب. و حقیقی‌پراپری، م. (۲۰۱۸). سنتز ترموشیمیایی اسپینل سرامیکی Mg-Al به‌عنوان پایه نانوکاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ برای تبدیل روغن گیاهی به سوخت سبز، پژوهش نفت، ۲۸(۵). ۷۵-۵۹ .doi: 10.22078/PR.2018.2905.2355
[14]. Pakhomov, N. A., & Buyanov, R. A. (2005). Current trends in the improvement and development of catalyst preparation methods, Kinetics and Catalysis, 46(5). 669-683.
[15]. Mäki-Arvela, P., & Murzin, D. Y. (2013). Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size, Applied Catalysis A: General, 451, 251-281, doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.012.
[16]. Wang, Y., Zhang, F., Xu, S., Yang, L., Li, D., Evans, D. G., & Duan, X. (2008). Preparation of macrospherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil, Chemical Engineering Science, 63(17). 4306-4312, doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.014.
[17]. Bobadilla, L. F., Muñoz-Murillo, A., Laguna, O. H., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. (2019). Does shaping catalysts modify active phase sites? A comprehensive in situ FTIR spectroscopic study on the performance of a model Ru/Al_2O_3 catalyst for the CO methanation, Chemical Engineering Journal, 357, 248-257, doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.166.
[۱۸]. لازمی زارع، ه.، سالم، ا.، جعفری‌زاد، ع. و برخورداری، آ. (۲۰۱۹). شکل‌دهی و ساخت پایه‌های مولایت از کائولن موجود در ایران به‌کمک اکستروژن در مقیاس نیمه صنعتی و استخراج با امواج میکروویو، نشریه علمی فرآیند نو، ۱۳(۶۴). ۷۲-۶۳، doi: 20.1001.1.17356466.1397.13.64.4.2.
[19]. Qin, L., Zheng, Y., Li, D., Zhou, Y., Zhang, L., & Zuhra, Z. (2016). Phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized spherical millimeter-sized mesoporous γ-Al_2O_3 bead and its superior performance in oxidative desulfurization of dibenzothiophene, Fuel, 181, 827-835, doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.063.
[20]. Sousa, R.C., Ferreira, M.C., Altzibar, H., Freire, F.B. & Freire, J.T. (2019). Drying of pasty and granular materials in mechanically and conventional spouted beds, Particuology, 42, 176-183, doi.org/10.1016/j.partic.2018.01.006.
[21]. Pfeiffer, S., Florio, K., Makowska, M., Ferreira Sanchez, D., Van Swygenhoven, H., Aneziris, C. G., & Graule, T. (2019). Iron oxide doped spray dried aluminum oxide granules for selective laser sintering and melting of ceramic parts, Advanced Engineering Materials, 21, 6: 1801351, doi.org/10.1002/adem.201801351.
[22]. Yıldız, Ö., & Soydan, A. M. (2019). Synthesis of zirconia toughened alumina nanopowders as soft spherical granules by combining co-precipitation with spray drying, Ceramics International, 45(14). 17521-17528, doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.314.
[23]. Shoinkhorova, T., Dikhtiarenko, A., Ramirez, A., Dutta Chowdhury, A., Caglayan, M., Vittenet, J., & Gascon, J. (2019). Shaping of ZSM-5-based catalysts via spray drying: effect on methanol-to-olefins performance, ACS Applied Materials & Interfaces, 11(47). 44133-44143, doi.org/10.1021/acsami.9b14082.
[24]. Liu, Y., Kirchesch, P., Graule, T., Liersch, A., & Clemens, F. (2016). Development of oxygen carriers for Chemical Looping Combustion: The chemical interaction between CuO and silica/γ-alumina granules with similar microstructure, Fuel, 186, 496-503, doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.090.
[25]. Chen, Y. & Liu, K. (2017). Fabrication of Ce/N co-doped TiO_2/diatomite granule catalyst and its improved visible-light-driven photoactivity, Journal of Hazardous Materials, 324, 139-150, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.043.
[26]. Belekar, R. M., & Dhoble, S. J. (2018). Activated Alumina Granules with nanoscale porosity for water defluoridation, Nano-Structures & Nano-Objects, 16, 322-328, doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.09.007.
[۲۷]. عجمین، ح. و حقیقی، م. (۱۳۹۱). بررسی شکل‌دهی نانوکاتالیست‌های ناهمگن و تاثیر آن برعملکرد کاتالیستی آنها درفرآیندهای صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی، اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، تهران.
[28]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chu, C. M., Ravindra, P., & Chan, E. S. (2013). Transesterification of palm oil

using KF and $NaNO_3$ catalysts supported on spherical millimetric γ-Al_2O_3, Renewable Energy, 59, 23-29, doi.org/10.1016/j.renene.2013.01.051.
[29]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Ravindra, P., Teo, S. H., Sivasangar, S., & Chan, E. S. (2015). Biodiesel synthesis over millimetric γ-Al_2O_3/KI catalyst, Energy, 89, 965-973, doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.036.
[30]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chu, C. M., Chan, E. S., & Ravindra, P. (2012). Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method, Journal Porous Mater, 19(5). 807-817.
[31]. Yadav, A. K., & Bhattacharyya, S. (2020). A new approach for the fabrication of porous alumina beads using acid leachate of kaolin, Microporous and Mesoporous Materials, 293, 109795, doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109795.
[32]. Shabani, S., Mirkazemi, S. M., Rezaie, H., Vahidshad, Y., & Trasatti, S. (2022). A comparative study on the thermal stability, textural, and structural properties of mesostructured γ-Al_2O_3 granules in the presence of La, Sn, and B additives, Ceramics International, 48(5). 6638-6648, doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.213.
[33]. Yu, Y., Zhu, M., & Fang, J. (2017). Structure and thermal properties of millimeter-scale alumina aerogel beads formed by a modified ball dropping method, RSC Advances, 7(3). 1540-1545, doi: 10.1039/C6RA26601K.
[34]. Mora, C. F., & Kwan, A. K. H. (2000). Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing, Cement and Concrete Research, 30, 3: 351-358, doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00259-8.
[35]. Barreiros, F. M., Ferreira, P. J., & Figueiredo, M. M. (1996). Calculating Shape Factors from Particle Sizing Data, Particle & Particle Systems Characterization, 13, 6: 368-373, doi.org/10.1002/ppsc.19960130607.
[36]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Ravindra, P., Moniruzzaman, M., & Chan, E. S. (2013). Development of a procedure for spherical alginate–boehmite particle preparation, Advanced Powder Technology, 24, 6: 1119-1125, doi.org/10.1016/j.apt.2013.03.021.
[37]. Abdollahi, M., Atashi, H., & Tabrizi, F. F. (2017). Parametric investigation of γ-alumina granule preparation via the oil-drop route, Advanced Powder Technology, 28(5). 1356-1371, doi.org/10.1016/j.apt.2017.03.004.
[38]. Samak, S., Zohdi-Fasaei, H., Zakeri, M., Pordeli, F., & Ghofran Pakdel, M. (2023). Optimizing the structure of spherical γ-Alumina granules prepared by oil drop method, Iranian Chemical Engineering Journal, 21(125). 79-88, doi: 10.22034/IJCHE.2022.327744.1176.
[39]. Shabani, S., Mirkazemi, S. M., Rezaie, H., Vahidshad, Y., Trasatti, S., & Bossola, F. (2023). Improving thermal stability and textural properties of mesoporous γ-alumina granules by Zr-La dopants, Journal of Alloys and Compounds, 938, 168491, doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168491.
[۴۰]. شریفی، م.، حقیقی، م.، راحمی، ن. و رحمانی، ف. (۲۰۱۷). مقایسه روش‌های تلقیح و سل- ژل در سنتز و تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست Ni/Al_2O_3 جهت استفاده در فرآیند ریفورمینگ خشک متان، پژوهش نفت، ۲۷ (۹۶). ۱۵۹-۱۴۶.
[41]. Jbara, A. S., Othaman, Z., Ati, A. A., & Saeed, M. A. (2017). Characterization of γ- Al_2O_3 nanopowders synthesized by Co-precipitation method, Materials Chemistry and Physics, 188, 24-29, doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.015.
[42]. Nayebzadeh, H., & Hojjat, M. (2020). Fabrication of SO_4^{2-}/MO–Al_2O_3–ZrO_2 (M = Ca, Mg, Sr, Ba) as Solid Acid–Base nanocatalyst used in trans/esterification reaction, Waste and Biomass Valorization, 11(5). 2027-2037.
[43]. Nayebzadeh, H., Saghatoleslami, N., & Tabasizadeh, M. (2019). Application of microwave irradiation for fabrication of sulfated ZrO_2–Al_2O_3 nanocomposite via combustion method for esterification reaction: process condition evaluation, Journal of Nanostructure in Chemistry, 9(2). 141-152.
[۴۴]. مختاری، ب.، اکبری، ا. و امیدخواه، م. (۲۰۱۹). بررسی گوگردزدایی اکسایشی کاتالیستی سوخت دیزل با کاتالیست مولیبدن بر پایه گاماآلومینا، پژوهش نفت، ۲۹(۴). ۳۶-۲۲.
[45]. Naderi, F., & Nayebzadeh, H. (2019). Performance and stability assessment of Mg-Al-Fe nanocatalyst in the transesterification of sunflower oil: Effect of Al/Fe molar ratio, Industrial Crops and Products, 141, 111814, doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111814.
[46]. Naghipour, A., Ghorbani-Choghamarani, A., & Taherinia, Z. (2023). Novel hybrid materials based on mesoporous Gamma-Alumina@ Riboflavin@ vanadium for biodiesel production, Fuel, 334, 126674, doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126674.
[47]. Hamidi, R., Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2021). Influence of fuel type on ultrasonic-assisted combustion synthesis of NiMo/Al_2O_3 catalyst for hydrodesulfurization of thiophene, Journal of Petroleum Science and Technology, 11, 14, DOI:10.22078/jpst.2022.4702.1778.
[48]. Abbaspour, M., Makarem, M. A., Roostaie, T., Rahimpour, E., & Bonyadi, M. (2022). Synthesis and characterization studies of γ-Alumina catalyst prepared by orange peels as a template, Topics in Catalysis.

راهنمای تهیه مقالات برای چاپ در مجله پژوهش نفت

مجله پژوهش نفت، مقالات علمی و پژوهشی در زمینه‌های مرتبط با صنایع نفت، گاز و پتروشیمی را برای چاپ می‌پذیرد. از پژوهشگران و کارشناسان گرامی که مایل به ارسال مقالات خود هستند، خواهشمندیم به موارد ذیل توجه فرمایند:

مقاله را از طریق وب سایت مجله به آدرس journals.ripi.ir و یا وب سایت پژوهشگاه صنعت نفت به آدرس www.ripi.ir با ثبت نام در سامانه الکترونیکی مجله ارسال نمایید.

مسؤولیت کامل مطالب و منابع چاپ شده بر عهده نویسنده یا نویسندگان خواهد بود و نسخه نهایی مقاله پیش از چاپ به امضاء نویسنده یا نویسندگان می‌رسد. نویسنده یا نویسندگان متعهد خواهند شد که مقالات ارسالی در نشریه دیگری انتشار نیافته است. **(فرم تعهد با امضاء تمام نویسندگان ارسال گردد.)**

مقالات ارسالی عودت داده نمی‌شود.

آئین نگارش فارسی باید به طور کامل رعایت شود و از به‌کار بردن اصطلاحات خارجی که معادل دقیق و پذیرفته شده در زبان فارسی دارند، خودداری شود.

مقاله باید بر روی کاغذ سفید (A4) به صورت یک خط در میان (فاصله سطرها ۱/۲ سانتی متر) توسط نرم افزار Microsoft Word ویرایش ۲۰۰۷ یا ماقبل آن تایپ و حاشیه بالا و پایین ۲/۵ سانتی متر، حاشیه چپ و راست ۲/۵ سانتی متر، لبه بالا ۲/۵ سانتی متر و لبه پایین ۱/۲۷ سانتی متر تنظیم شود.

مقاله باید شامل بخش‌های زیر باشد:

۱. عنوان: باید تا حد امکان کوتاه و کاملاً گویای موضوع مقاله باشد.

نام نویسنده یا نویسندگان باید پس از عنوان مقاله ذکر شود. نویسنده طرف مکاتبات باید با علامت * در کنار نام خود مشخص گردد.

عنوان و آدرس نویسنده یا نویسندگان و پست الکترونیکی نویسنده طرف مکاتبات مشخص شود.

۲. چکیده: باید بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ کلمه و شامل هدف از تحقیق، روش کار، مهم‌ترین یافته‌ها و نتیجه‌گیری باشد.

۳. واژه‌های کلیدی: شامل ۳ الی ۶ واژه کلیدی که نکات اصلی در مقاله را معرفی می‌کند.

۴. مقدمه: مقدمه ضمن بیان هدف تحقیق، باید حاوی خلاصه‌ای از اهمیت موضوع، نتایج مطالعات و مشاهدات مرتبط با تحقیق مورد نظر که در گذشته انجام شده است، با ذکر منابع و ماخذهای لازم آن‌ها باشد.

۵. روش کار: در این بخش لازم است روش‌های آزمایشگاهی و مواد مصرفی و تجهیزات مورد استفاده به طور کامل معرفی شود. همچنین چگونگی و روش نمونه‌گیری با دقت بیان شود و آزمون‌های آماری مورد استفاده و مراحل استنتاج آماری به خوبی تشریح گردد.

۶. نتایج و بحث: در برگیرنده نتایج حاصل از تحقیق به صورت متن، جدول، نمودار و تصویر و بحث در خصوص علل پدیده‌ها و مقایسه با یافته‌های مرتبط است.

۷. نتیجه‌گیری: در این بخش یافته‌های حاصل از تحقیق به صورت مختصر و شفاف ارائه می‌گردد.

۸. تشکر و قدردانی: در صورت لزوم از همکاری سازمان‌ها می‌شود.

۹. علائم و نشانه‌ها: فهرست علائم و نشانه‌های مورد استفاده در مقاله به ترتیب حروف الفبا به همراه واحد و شرح آن‌ها ارائه می‌شوند.

۱۰. مراجع: کلیه مراجع مورد استفاده به ترتیب ارجاع آن‌ها در متن، در این بخش ارائه می‌گردند.

۱۱. عنوان، چکیده و واژه‌های کلیدی انگلیسی: این بخش باید در صفحه‌ای جداگانه ارائه شود. تطبیق عنوان و چکیده فارسی با انگلیسی باید مورد توجه قرار گیرد. کلیه نکات مندرج در بند ۱، در ترجمه انگلیسی آن نیز رعایت می‌شود.

لطفاً در تنظیم مقالات، نکات زیر را رعایت فرمایید:

عنوان اصلی مقاله با قلم BZar شماره ۲۴ ضخیم تایپ شود.

عناوین اصلی داخل مقاله با قلم BNazanin شماره ۱۴ ضخیم و عناوین فرعی با قلم BNazanin شماره ۱۲ ضخیم تایپ شوند.

هر تیتر از متن قبلی خود با یک خط فاصله جدا شود.

متن فارسی مقاله با قلم BNazanin شماره ۱۲/۵ نازک و واژه‌ها و متن انگلیسی با قلم Times New Roman شماره ۱۰ نازک تایپ شود.

عنوان جداول و شکل‌ها با قلم BNazanin شماره ۱۱ ضخیم تایپ گردد. عنوان جداول در بالا و عنوان شکل‌ها در پایین آن‌ها نوشته می‌شود.

محتوای فارسی جداول با قلم BNazanin شماره ۱۱ نازک و عبارات انگلیسی جداول با قلم Times New Roman شماره ۹ نازک تایپ شود.

کلیه اعداد باید به‌صورت فارسی تایپ شوند.
واحد تمامی اعداد باید در سیستم SI باشد.
کلیه فرمول‌ها باید به ترتیب شماره‌گذاری شده و با استفاده از نرم‌افزار MathType تهیه شوند.
کلیه جداول و شکل‌ها در انتهای مقاله ارائه گردد. هر جدول یا شکل در یک صفحه جداگانه ارائه شود. همچنین فایل اصلی مقاله شامل متن اصلی، چکیده فارسی و لاتین، جداول و تصاویر (بدون نام نویسندگان) نیز ارسال گردد.
کلیه جداول فارسی و راست چین باشد.
کلیه شکل‌ها باید به‌صورت سیاه و سفید و کاملاً واضح ارائه شوند.
از تکرار داده‌ها به صورت چندگانه (جدول و نمودار و ...) خودداری فرمایید.
اگر شکل یا جدولی از مرجع دیگر اخذ شده باشد، شماره مرجع در انتهای عنوان شکل یا جدول درج و مشخصات آن به منابع اضافه شود.
شکل‌های مقالات به صورت فایل اصلی (در همان نرم‌افزاری که توسط آن تهیه شده‌اند مانند Excel و غیره) ارسال شود.
از به‌کار بردن واژه‌های انگلیسی در متن مقاله خودداری شود. معادل انگلیسی کلمات فارسی و نام نویسنده (گان) که برای نخستین بار در مقاله به‌کار می‌رود، به صورت زیرنویس در صفحه مربوط درج گردد. زیرنویس‌ها در هر صفحه با گذاردن شماره فارسی در گوشه بالای آخرین حرف از کلمه، در متن مشخص شوند.
در بخش چکیده نباید ارجاعی به معادلات و یا مراجع مقاله داده شود.
کلیه مراجع ذکر شده در بخش مراجع باید در متن مقاله مورد ارجاع قرار گرفته باشند. شماره‌گذاری مراجع در متن در داخل کروشه صورت می‌گیرد.
-تعداد صفحات مقاله به صورت خام (بدون قالب‌بندی) حداکثر ۱۵ صفحه تهیه گردد.

ارائه مراجع بر اساس الگوی زیر صورت می‌گیرد:
-کتاب و گزارش فارسی و خارجی:
نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال انتشار) نام کتاب، ذکر نام فصل یا فصل‌های کتاب (درصورت مطالعه و استفاده از یک یا چند فصل کتاب)، نام کتاب، شماره ویرایش کتاب، ناشر، شماره صفحات.
مثال:

1. Barrow GM (1984) Physical chemistry, (4th ed.), McGraw-Hill Inc., 1-127.

2. Spellman FR (2010) Problems facing water and wastewater treatment, Spellman's standard handbook for wastewater operators, 1st ed., Crc Press, 9-32.

3. Spellman FR (2010) Problems facing water and wastewater treatment (Chapter 1), Spellman's standard handbook for wastewater operators, 1st ed., Crc Press, 9-32.

-مقاله فارسی:
نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال) عنوان مقاله، نام مجله به طور کامل، دوره مجله، شماره مجله: شماره صفحات.
مثال‌ها:
۴. صفایی مریم.، قاسمی محمد رضا. و میرحبیبی علی. (۱۳۸۴) ساخت و بررسی ریز ساختاری پایه‌های کاتالیستی کلسیم آلومینات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۲)، ۹ - ۱۸.
۵. زینل‌زاده احمد، رضایی محمد رضا. و کمالی محمد رضا (۱۳۹۲) استفاده از مدلسازی یک بعدی حوضه در مطالعه سیستم نفتی: مثالی از سنگ‌های منشا کژدمی و پابده در جنوب فروافتادگی دزفول، پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی، ۲۹، ۱۱۹-۱۰۷.
– مقاله خارجی: نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال انتشار) عنوان مقاله، نام کامل مجله، دوره مجله، شماره مجله: شماره صفحات.
مثال‌ها:

6. Wang, L., & Sunden, B. (2003). Optimal design of plate heat exchangers with and without pressure drop specifications. Applied Thermal Engineering, 23(3), 295-311, doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00195-3.

7. Qiu, Z., & Zou, C. (2020). Controlling factors on the formation and distribution of "sweet-spot areas" of marine gas shales in South China and a preliminary discussion on unconventional petroleum sedimentology. Journal of Asian Earth Sciences,

194, 103989-103996, doi.org/10.1016/j.jseaes.2019.103989.
8. Soltani, B., Beiranvand, B., Moussavi-Harami, R., Honarmand, J., & Taati, F. (2020). Facies analysis and depositional setting of the upper pliocene Akchagyl Formation in southeastern Caspian Basin, NE Iran. Carbonates and Evaporites, 35, 1-18.
9. Rögl, F. (1999). Mediterranean and Paratethys, Facts and hypothesis of an Oligocene to Miocene paleogeography (short review), Geologica Carpathica, 50, 4: 339-349.
10. Robert, A. M., Letouzey, J., Kavoosi, M. A., Sherkati, S., Müller, C., Vergés, J., & Aghababaei, A. (2014). Structural evolution of the Kopeh Dagh fold-and-thrust belt (NE Iran) and interactions with the South Caspian Sea Basin and Amu Darya Basin. Marine and Petroleum Geology, 57, 68-87, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.05.002.

- مجموعه مقالات کنفرانس‌ها:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال برگزاری کنفرانس) عنوان مقاله، عنوان کنفرانس، محل برگزاری کنفرانس، شماره صفحات.

مثال:

۱۱. شکری قلعه س.، زرین پاشنه س. و سلطانیه م. (۱۳۷۹) مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتورهای چند فازی برای گوگردزدایی از سوخت دیزل، پنجمین کنگره ملی و چهارمین کنگره بین‌المللی مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، ایران.
12. Al-Thani, F. F. J., & Merna, T. (2005, March). Risk and Uncertainty Modeling in the Oil and Gas Industry. In SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. OnePetro.

- مقاله حاصل از کتب:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان مقاله)سال انتشار(، عنوان مقاله، عنوان کتاب، ناشر، شماره صفحات.

13. Lee, D. H., Kim, H. I., & Kim, S. S. (2004). Surface modification of polymeric membranes by UV grafting. Advanced materials for membrane separations, American Chemical Society, 281-299.

- کتب:

نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان مقاله)سال انتشار(،عنوان کتاب، ناشر، شماره صفحات.

۱۴. آقانباتی ع. (۱۳۸۳) انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ۵۸۶-۱.

- پایان‌نامه: نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده (سال) عنوان پایان‌نامه، نوع پایان‌نامه، دانشگاه، کشور، شماره صفحات (در صورت امکان).

مثال:

۱۵. ابراهیمی ه (۱۳۸۳) مدل‌سازی راکتورهای ریفرمینگ متان توسط بخار آب از نوع حرارت از بالا، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی سهند، ایران، ۷۱-۱.
۱۶. نبوی ج. (۱۳۸۳) گوگردزدایی بیولوژیکی زغال سنگ طبس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران، ۴۸-۱۳.

-پایان‌نامه چاپ‌شده به زبان انگلیسی:

Author(s) (year) Title, Degree level, University/Institute, location, pp. .

17. Mack S. (2000) Desperate optimism, MA thesis, University of Calgary, Canada, 1-82.

- ثبت اختراع: نام خانوادگی حرف اول نام مخترع یا مخترعان (سال) عنوان اختراع، نوع و شماره ثبت اختراع.

مثال:

18. Baker F S (1998) Highly microporous carbon, U.S. Patent: 5710092.

.منابع اینترنتی: نام خانوادگی حرف اول نام نویسنده یا نویسندگان (سال) عنوان، آدرس سایت -

مثال:

19. Arps J, Lanning B, & Dearnaley G .(2007). Maximizing a potentially significant energy source, http://www.swri.org/3pubs/ttoday/spring06/energy.html.

توجه: در بخش مراجع (References) به هیچ وجه ممکن لغت یا عبارت غیره یا بقیه نویسندگان یا "et al" به‌هیچ وجه ذکر نگردد.

توجه: در بخش مراجع مقاله و بخش چکیده تفصیلی هر مقاله ، خواهشمند است که به تعدادی از مقالات چاپ شده در مجله پژوهش نفت اشاره گردد.

فونت تمامی مراجع که به زبان انگلیسی نگارش می گردد می‌بایست Times New Roman 10 Regular باشد.

در بخش چکیده تفصیلی (Extended Abstract) فونت ها باید به صورت ذیل باشند:

Font size and type	بخش چکیده تفصیلی (Extended Abstract)
Times New Roman 14 Regular and Bold	موضوع مقاله (Topic)
Times New Roman 10 Regular and Bold	نام و نام خانوادگی نویسندگان
Times New Roman 9 Regular and Italic	افیلیشن نویسندگان
Times New Roman 9 Regular	ایمیل نویسنده یا نویسندگان مسئول
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Abstract
Times New Roman 10 Regular	متن Abstract
Times New Roman 10 Italic and Bold	لغت Keywords
Times New Roman 10 Regular	لغات Keywords
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Introduction
Times New Roman 10 Regular	متن Introduction
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Geological settings (در صورت نیاز)
Times New Roman 10 Regular	متن Geological settings (در صورت نیاز)
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Materials and methods
Times New Roman 10 Regular	متن Materials and methods
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Results and discussion
Times New Roman 10 Regular	متن Results and discussion
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Conclusions
Times New Roman 10 Regular	متن Conclusions
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Acknowledgment (در صورت نیاز)
Times New Roman 10 Regular	متن Acknowledgment (در صورت نیاز)
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت Nomenclatures (در صورت نیاز)
Times New Roman 10 Regular	متن Nomenclatures (در صورت نیاز)
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت References
Times New Roman 10 Regular	متن References
Times New Roman 10 Regular and Bold	لغت (Appendixes)
Times New Roman 10 Regular	متن (Appendixes)
Research Article: Maximum 5 pages including figures and tables Review Article: Maximum 9 pages including figures and tables Short communication Article (Research note): Maximum 3 pages including figures and tables	تعداد صفحات (با در نظر گرفتن شکلها و جداول)
Times New Roman 9 Regular and Bold	لغت Table
Times New Roman 9 Regular	متن بیانکننده جدول
Times New Roman 9 Regular	لغات، عبارات، واحدها درون هر سلول از جداول
Times New Roman 9 Regular and Bold	لغت Fig.
Times New Roman 9 Regular	متن بیان کننده شکل
([Times New Roman 10 Regular (e.g. [1], [1,2-5], or [3,7	مراجع درون متن (in-text citations)

Assessment the Effective Factors on the Size and Shape of Synthesized γ-Al_2O_3 Granules via Oil Granulation Method

Hamed Nayebzadeh[1], **Alireza Heydari**[2], **Ali Ahmadpour**[2], **Naser Saghatoleslami**[2] **and Amir-Hosein Azmoon**[2]
1. Faculty of Material and Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran
h.nayebzadeh@esfarayen.ac.ir
DOI:10.22078/PR.2023.4918.3197

Received: September/14/2022 Accepted: May/06/2023

Abstract

Nowadays, the heterogeneous catalysts play an undeniable role in chemical processes. Catalysts are generally synthesized in powder form which need to be shaped for industrial uses, which requires a separate cost. In this research, the single-step synthesis of ϒ-Al_2O_3 as catalyst support with spherical shape was performed by dripping the precursor solution in an oil column and the effect of synthesis conditions such as the temperature and length of oil column (paraffin), the concentration of granule hardening solution (ammonia) and heating rate of calcination temperature was evaluated. The results showed that increasing the temperature of the paraffin column decreases the surface tension and improves the movement of the injected gels, and they easily enter the ammonia layer by crossing the paraffin layer boundary. Decreasing the concentration of ammonia solution in the ion exchange step within the structure of the granules is very suitable and prevents the disintegration of the granules. The results showed that the heating rate of the calcination temperature should be set at the lowest value so that cracks and fractures do not occur on the granule surface due to the slow release of water and other solvents in the gel. Gamma aluminum oxide (alumina) granules synthesized in the conditions of paraffin column temperature of 60 °C and length of 30 cm, concentration of ammonia solution of 10% and calcination temperature of 700 °C with the heating rate of 1 °C/min had dimensions around 3 mm. Moreover, the sphericity factor of the produced granules was less than 0.05, which indicates the appropriate quality of this method for the synthsis of granular support catalyst. In addition, the characterization of the granules showed that their surface area is 78.9 $m^2.g^{-1}$ and they have suitable pores size and volume for use as a catalyst support.

Keywords: Gamma Alumina, Catalyst, Granule, Sol-gel, Calcination.

Petroleum Research, 2023(August-September), Vol. 33, No. 130

Pore Pressure Estimation of One of the Gas Fields in Southwestern Iran Using Well Log and Seismic Data

Abolfazl Pourhassan Heris and Reza Falahat*
Student, Faculty of Petroleum Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
rezafalahat@sut.ac.ir
DOI:10.22078/PR.2023.4900.3192

Received: August/27/2022 Accepted: May/07/2023

Abstract

Estimating and predicting pore pressure is essential to avoid drilling hazards in areas with high pore pressure. By predicting the pore pressure, this information can be used in the wells planning, the optimum weight of drilling mud, finding the new exploration targets and etc. The main purpose of this study is to estimate the pore pressure using well logs and seismic data and to compare their performance. In the well logging method, the pore pressure was estimated employing the relationships presented by Eaton in 1975 in three different ways that uses the resistivity, sonic and velocity logs. Then, in 1995, utilizing Bowers equations, the overburden pressure was calculated from density log, and then the effective stress was estimated using the velocity relationship. Finally, the pore pressure was estimated using the Terzaghi relationship. In the next step, using three-dimensional seismic data and seismic inversion products the pore pressure was estimated in a three-dimensional cube employing Eton and Bowers methods. The estimated three-dimensional cubes were then assessed with the pressure data in the existing wells. The results of this study show that the Eaton velocity method with an error of 9.7% represent the good consistency with the measured data at the well location. It also provides the most appropriate spatial distribution of pressure at the reservoir and shallower depths. Therefore, Eaton velocity method is proposed on the similar regions for the pore pressure estimations.

Keywords: Pore Pressure Prediction, High Pressure, Well Logging, Seismic Data, Eaton, Bowers.

Determining the Characteristics of the Porous Media for a Carbonate Rock using Micro CT Scan Images Assisted by Convolutional Neural Network

Sara Shirafkan, Mohammad Ahmadi* and Mehdi Shabani

Petroleum Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

m.ahmady@aut.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4919.3198

Received: July/17/2022 Accepted: March/28/2023

Abstract

Accurately predicting subsurface flow properties holds immense significance across various domains, ranging from water resource management to the petroleum industry. In this study, recognizing the computational intensity and time constraints associated with digital rock analysis for petrophysical property calculations, we introduce a workflow that leverages deep learning to swiftly and precisely estimate these properties from micro-CT images, obviating the need for resource-intensive computational methods. Specifically, a Convolutional Neural Network (CNN) was employed to train and predict multiple physical properties of porous media using micro-CT scan images as input data. The micro-CT scan images, derived from a carbonate rock sample, were divided into 9,261 images, each with dimensions of 100x100x100, for network training. Key parameters such as porosity, throat size, pore size, connection number, and pore shape factor for each image were computed using network extraction algorithms. The designed network›s performance was evaluated, considering factors like the number of layers and learning rate. Subsequently, when tested on a separate dataset, the network exhibited impressive coefficients of determination for the mentioned parameters, namely 99% for porosity, 90.2% for Avg.throat size, 94.5% for Avg.pore size, 93.6% for Avg.connection number, and 75.3% for Avg. pore shape factor. Furthermore, the average relative error percentage for each property remained below 4%. These results signify a strong agreement between the predicted values and the actual properties, affirming the efficacy of this approach in swiftly and accurately estimating petrophysical properties from micro-CT images.

Keywords: Convolutional Neural Network, Micro-CT Scan Images, Carbonate Rock, Learning Rate, Coefficients of Determination.

Simple and Rapid Synthesis of Magnesium Spinel Catalysts for Production of Benzyl Toluene

Behgam Rahmanivahid* and Hamed Nayebzadeh
Material and Chemical Engineering Faculty, Esfarayen University of Technology, North Khorasan, Esfarayen, Iran
behgam@esfarayen.ac.ir
DOI:10.22078/PR.2023.5049.3256

Received: March/07/2023 Accepted: May/02/2023

Abstract

In this research $MgFe_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ spinels were synthesized by simple and fast mechanochemical method. Using high-speed ball-milling causes diminishing the ball milling time. Physiochemical analysis including XRD, TEM, FESEM, EDX-Dot mapping, BET-BJH and Magnetic Susceptibility were used to define the physicochemical properties of synthesized samples. Also, pulse chromatographic titration methodology was used to evaluate acidity of synthesized samples. The XRD results confirmed the successful synthesis of both spinels and indicated that two samples have been synthesized with large crystals. Also, the results of other analysis showed good agreement with each other. To investigate catalyst activity of synthesized spinels, the catalysts were used in the production of benzyl toluene from toluene and benzyl chloride by using microwaves. In reaction condition of 3 minutes and 300 watt microwave no conversion was observed for $MgAl_2O_4$ while in the same reaction conditions, conversion of $MgFe_2O_4$ was achieved to be 100% and even after 3 times reused of this sample no change was observed in the conversion. According to the results of catalyst performance and high magnetic susceptibility of $MgFe_2O_4$ which is an effective factor to separate the catalyst from the reaction mixture, it seems that there can be have high hopes for the economic production of this catalyst.

Keywords: High Speed Ball-Milling, Mechanochemical Method, $MgFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, Benzyl Toluene.

Experimental Study of the Effect of Combined Low Salinity Water and Polymer Injection on Heavy Oil Recovery

Seyed Mahdi Ghanizadeh, Elnaz Khodapanah* and Seyyed Alireza Tabatabaei-Nezhad

Faculty of Petroleum and Natural Gas Engineering, Sahand Oil and Gas Research Institute (SOGRI), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

khodapanah@sut.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4877.3179

Received: August/07/2022 Accepted: May/03/2023

Abstract

In recent years, low salinity polymer injection as an enhanced oil recovery method has drawn more attention by researchers. Combination of other methods with low salinity water injection has also been investigated in the literature. Among them is the combined low salinity water and surfactant or polymer injection which shows its efficiency in enhancing oil recovery. In this study, the combined low salinity water and polymer injection to five sandpack models and its efficiency in oil production is investigated through different flooding experiments. To this end, three and two polymer injection experiments were conducted in tertiary and secondary modes (after and before low salinity water injection), respectively. The results indicates that polymer injection in tertiary mode has better performance than the secondary mode injection experiments as in the former case the oil recovery at breakthrough is about 11% higher than the later one. In tertiary polymer injection experiments, as the concentration of polymer solution increases, the mobility of the displacing fluid decreases leading to an increase in the microscopic efficiency. During the secondary polymer injection, polymer is in contact with the high salinity formation water which increases the adsorption of polymer onto the rock surface and decreases the permeability of the porous medium. As a result, oil recovery decrease. The pH analysis of the produced water shows that during the low salinity water injection experiments, the pH increment is the active mechanism and the wettability alteration toward water-wet increases the oil recovery. Displacement of the polymer and low salinity water are also investigated by measuring the refractive index in the produced water indicating the trend of the salinity change.

Keywords: Low Salinity Water, Enhanced Oil Recovery, Polymer Injection, Recovery Factor, Heavy Oil.

Petroleum Research, 2023(August-September), Vol. 33, No. 130

Oxidative Desulfurization Process for Natural-Gas Condensate Based on Chemical Oxidation by Fe_3O4@SiO_2@Polyionene Core-Shell-Shell as a Novel Magnetite Nanoparticle Catalyst in the presence of $K_2S_2O_8$ and H_2O_2

Saeid Soltani darbidi[1], Abdolreza Moghadassi*[1], Ezzatollah Joudaki*[1], Keivan Ghodrati[2] and Hamed Rashidi[3]

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak

2. Department of Chemistry, Islamic Azad University, Kermanshah Branch, Kermanshah, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran

a-moghadassi@araku.ac.ir

e-joudaki@araku.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4890.3185

Received: October/04/2022 Accepted: February/05/2023

Abstract

More and more rigid requirements for sulfur contents of motor fuels stimulate search for new ways of purification of hydrocarbon raw materials from sulfur compounds and modernization of existing desulfurization technologies. The main classes of gas and oil-sulfur compounds are thiols, dialkyl and cycloalkyl sulfides, alkyl aryl sulfides, as well as heteroaromatic compounds, specifically thiophene derivatives. The sulfur content of Ilam refinery′s natural gas condensate is very high (4150 ppm) and should be removed to reduce the sulfur content. Sulfur components are traditionally considered as undesirable contaminants of liquid hydrocarbon fuels. Sulfur oxidation appears a very promising route for obtaining ultralow-sulfur fuels requested worldwide by the new regulation mandates. This paper describes the oxidation of several kinds of S-containing molecules in Natural-Gas Condensate with hydrogen peroxide in a two liquid–liquid (L–L) phase system with Fe_3O_4@SiO_2@polyionene/$K_2S_2O_8$ Core-Shell-shell Magnetite Nanoparticle Catalyst under atmospheric pressure. The influence of the reaction temperature, the reaction time, the solvent, the volume ratio of the oxidant (H_2O_2) and the natural gas condensate were examined.

Keywords: Heterogeneous Catalyst; Magnetic Nanoparticles; Ionene; Core-shell-shell Structure; Desulfurization.

The Effect of Stirrer Speed on the Kinetics of Carbon Dioxide Hydrate Formation: An Experimental Investigation at Speeds of 0 – 10 rpm

Abolfazl Mohammadi
Department of Chemical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran
mohammadi.a@ub.ac.ir
DOI:10.22078/PR.2023.5041.3254

Received: February/22/2023 Accepted: April/26/2023

Abstract

Carbon dioxide is one of the most important greenhouse gases that plays a major role in global warming. Gas hydrates are one of the newest technologies available to remove this gas before entering the atmosphere. In this research, the effect of the stirrer speed on the most important kinetic parameters of carbon dioxide hydrate formation, i.e. amount of gas uptake, hydrate growth rate, storage capacity, and water to hydrate conversion percentage in a constant-volume constant-temperature reactor was investigated. The experiments were carried out in the presence of double distilled water at a temperature of 278.15 K and two pressures of 2.9 MPa. Vertical and horizontal stagnant conditions and rocking cell stirrer with speeds of 2, 4 and 10 rpm were used to investigate the effect of stirrer speed on the kinetics of carbon dioxide hydrate formation. The results of the experiments showed that the use of a stirrer promotes the kinetics of carbon dioxide hydrate formation. The use of a stirrer at a speed of 10 rpm increased the amount of gas uptake compared to the vertical and horizontal conditions, respectively, by 84.4 and 78.5 percent. The storage capacity of carbon dioxide hydrate formation increased by 72.6% and 67.7%, respectively, when using a stirrer at a speed of 10 rpm compared to the vertical and horizontal conditions.

Keywords: Gas Hydrates, Kinetics, Stirrer Speed, Storage Capacity, Carbon Dioxide.

Surface Tension and Foaming Study of Solution of N-Methyldiethanolamine and Amine Functionalized UiO-66 Nanofluid

Mehdi Vahidi[1]*, Alimorad Rashidi[2] and Ahmad Tavasoli[3]

1. Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (R.I.P.I.), Tehran, Iran
2. Nano Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (R.I.P.I.), Tehran, Iran
3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Sciences, University of Tehran, Iran

vahidim@ripi.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4962.3212

Received: December/09/2022 Accepted: May/09/2023

Abstract

In this study, investigating of the foaming behavior and surface tension of aqueous N-Methyldiethanolamine (MDEA) in the presence of amine functionalized UiO-66 (UiO-66-NH_2) was studied. Foam volume and foam stability of solution containing of MDEA and MDEA + UiO-66-NH_2 nanofluid was measured and effect of added UiO-66-NH_2 to the MDEA solution on foam volume and foam stability was studied. Experiments were carried out at 313.15, 323.15 and 333.15 K and atmospheric pressures. Results show that addition of 0.1 % wt. of UiO-66-NH_2 to the solution of 40% wt. of MDEA, decreases up to 25% in foam volume and up to 47% in foam stability. Besides, effect of addition UiO-66-NH_2 to the MDEA solution on surface tension was studied by LAUDA interfacial tensiometer model TD3, which uses the Du Noüy ring method and results of this study showed that addition of 0.1 % wt. of UiO-66-NH_2 to the solution of 40% wt. of MDEA increases 0.8 % in surface tension of solution. A suitable model was used to investigate foam property and highlights that solutions behave linearly in decreasing foam formation and surface tension with an increasing of temperature. Foaming model was successfully developed and was fitted to experimental data and and maximum error were 0.9957% and 12%, respectively.

Keywords: Surface Tension, MDEA, UiO-66-NH_2, Nanofluid, Foaming, Nanofluid.

Experimental Study of the Effect of Gum Arabic Surfactant on Nano-Composite of Gamma-Alumina and Silica in Low Salinity Water Flooding for Enhanced Oil Recovery

Azin Khajeh kulaki[1], Seyed Mojtaba Hosseini-Nasab[2]*, and Faramarz Hormozi[3]

1. Faculty of Petroleum Engineering, University of Semnan Iran.

2. School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical & Petroleum and Gas Engineering, University of Semnan Iran

hosseininasab@iust.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4909.3200

Received: September/24/2022 Accepted: April/18/2023

Abstract

The method of low salinity water with nanoparticles can be considered as a hybrid method of enhanced oil recovery. The goal of this paper is to investigate the effect of salinity on nanoparticles with a green surfactant in enhanced oil recovery. It was tried to determine the appropriate mass fraction of the nanohybrid and the optimal concentration of salinity for nanofluids in the micromodel flooding test. In this research, gamma-alumina and silica metal oxide nanoparticles were used in basic fluids with different salinities. Nanoparticles improve oil recovery factor, however the most important challenge of using nanoparticles is when they are placed next to divalent ions in brine, which become very unstable. Therefore, an attempt was made to study the stability of gamma-alumina, silica and their hybrid nanoparticles (in different mass fractions) with different salinity. To increase the duration of stability of nanoparticles in water with different salinity, environmentally compatible and green surfactant called Gum Arabic was used. The experiments were designed with software and Taguchi method. After the preparation of nanofluids, their stability was investigated and the flooding test was performed on the nanofluids that had good stability. The lowest stability period was related to nanofluids whose base fluid was reported to have a salinity of 40,710 ppm. The highest recovery factor of gamma-alumina nanohybrids with a mass fraction of 10:90 in water with a salinity of 20400 ppm, with 1000 ppm of Arabic gum equal to 60.34% and the lowest recovery factor among nanofluids for silica nanoparticles with deionized water without gum Arabic was reported to be 34.5%.

Keywords: Low salinity water, Gamma-alumina-silica nanohybrid, Gum arabic, Stability nanofluid, Enhanced oil recovery

Petroleum Research, 2023(August-September), Vol. 33, No. 130

Identification of Fractures and Faults in Salman Oil Field in the Persian Gulf Using Seismic Data by the Ant-tracking Algorithm

Asma Nosrati, Fatemeh Mesbahi*, Ali Kadkhodaie and Mohammad Hasanpour Sedghi
Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Iran
mesbahif@tabrizu.ac.ir
DOI:10.22078/PR.2023.4864.3176

Received: August/02/2022 Accepted: May/04/2023

Abstract

Nowadays, numerous types of research have been conducted to identify automatically fault and fracture systems based on seismic data. Seismic coherence is one of the geometric indicators that is widely used in revealing seismic discontinuities such as faults, fractures, and river channels. One of the suitable tools for identifying faults and fractures is the use of seismic data, which is done using the ant-tracking algorithm. In this paper, by examining the ant tracking algorithm, faults and micro-faults in the Salman oilfield were identified. In the study area, five reservoir formations are present in the Salman field. In addition, five exploratory wells have been drilled in this area. An ant-tracking algorithm is an efficient tool for accurately identifying reservoir fractures. In this research, with the help of ant tracking algorithm, faults and deep fractures of the Salman oil field were investigated. According to the results, a salt anticline was observed in the Salman region and at the top of the anticline, there are significant normal faults that have caused the graben structure in the region. Also, normal faults are along the northwest-southeast. The sub-faults are also normal along the main faults. The ant conjugation algorithm of conjugate fractures in the area identified them.

Keywords: Fault, Fracture, Marker, Seismic Data, Ant Tracing.

PETROLEUM
RESEARCH
2023 (August-September)● Volume 33 ● No. 130

Contents:

PETROLEUM RESEARCH

2023(August-September)● Volume 33 ● No. 130



Address:
Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)
P.O. Box: 14665-137, Tehran, Iran
Tel: (+98 21) 4825 2129, 4825 3263
Fax: (+98 21) 4473 9712
Website: www.ripi.ir